

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/093120 A1(51) 国際特許分類: C23C 14/24, 14/12,
16/448, H05B 33/10, 33/28[JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号
Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005928

(71) 出願人 および

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 29 日 (29.03.2005)

(72) 発明者: 大見 忠弘 (OHMI, Tadahiro) [JP/JP]; 〒
9800813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2 丁目 1 -
1 7 - 3 0 1 Miyagi (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(72) 発明者; および

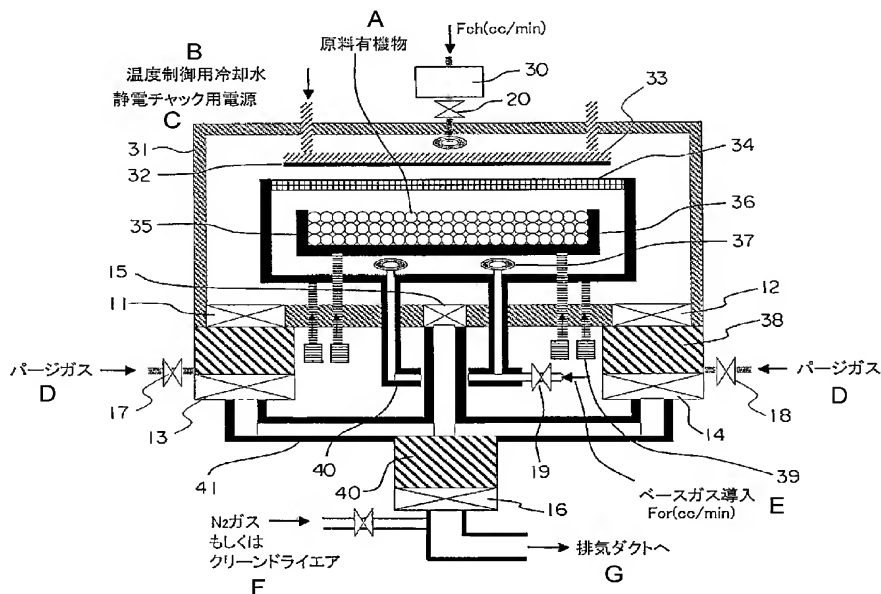
(26) 国際公開の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 松岡 孝明 (MAT-
SUOKA, Takaaki) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂
五丁目 3 番 6 号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo
(JP).(30) 優先権データ:
特願2004-097112 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP(74) 代理人: 池田 憲保, 外 (IKEDA, Noriyasu et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 第三森
ビル Tokyo (JP).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレ
クトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)

[続葉有]

(54) Title: FILM-FORMING APPARATUS AND FILM-FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜装置および成膜方法



A... RAW MATERIAL ORGANIC MATTER
B... COOLANT FOR TEMPERATURE CONTROL
C... POWER SUPPLY FOR ELECTROSTATIC CHUCK
D... PURGE GAS
E... INTRODUCTION OF BASE GAS
F... N₂ GAS OR CLEAN DRY AIR
G... TO EXHAUST DUCT

(57) Abstract: Disclosed are a film-forming apparatus and a film-forming method which enable to form a uniform film at a high film-forming rate while eliminating the waste of raw materials. In such an apparatus and method, a vaporized film-forming material is made to reach the surface of a substrate by the flow of a transport gas, so that the film-forming conditions can be controlled by the flow of the gas and a uniform film can be deposited on a substrate having a large area. Namely, by directing the vaporized raw material to the substrate, a uniform film can be formed while improving the film-forming rate.

(57) 要約: 成膜速度が早く、均一な成膜を可能にし、原料の無駄を省くことのできる成膜装置および成膜方法を提供することを目的として、蒸発した成膜材料を輸送ガスの流れによって基板表面に到達させるように、ガスの流れによって成膜条件を制御することができ、均一な薄膜を大面積の基板に堆積することができる。すなわち、気化した原料を基板へ向けて方向付け

することで成膜速度を上げ、均一な成膜が可能になる。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

成膜装置および成膜方法

技術分野

- [0001] 本発明は、所定材料の層を成膜するための成膜装置および成膜方法に関し、特に、所定材料の原料を気化させて所定材料層を成膜する成膜装置および成膜方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 所定材料の原料を気化させて所定材料層を成膜する方法は、半導体装置又はフラットパネルディスプレイ装置、その他の電子装置の製造において広く用いられている。このような電子装置の一例として、以下では有機EL表示装置に例をとって説明する。輝度が十分に明るくかつ寿命が数万時間以上となる有機EL表示装置は、自発光型素子である有機EL素子を用いており、バックライトなどの周辺部品が少ないため薄く構成でき、平面表示装置として理想的である。このような有機EL表示装置を構成する有機EL素子には表示装置としての特性から、大型の画面でありながら、素子寿命が長寿命であること、画面内での発光輝度及び素子寿命にばらつきがなく、またダークスポットなどに代表される欠陥が無いことなどが要求されている。その要求を満たすには有機EL層の成膜がきわめて重要である。
- [0003] 大型の基板において、有機EL層を均一に成膜するための成膜装置としては、特許文献1に記載の装置などが用いられている。特許文献1の成膜装置は、装置内に設置されたインジェクタ内部の配管構成をツリー状に最適配置することにより、大型基板における膜厚の均一性を確保しようとしたものである。
- [0004] 現状の有機EL層は 10^{-6} Torr $\sim 10^{-7}$ Torr以下の真空蒸着装置で形成されている。発明者らの実験により、現状の有機EL真空蒸着装置において、有機EL層が有機EL層形成工程で大量の有機的汚染を受けて有機EL発光ダイオード(OLED)の輝度並びに寿命が大幅に低減していることが明らかになった。図1に実験に使用した緑色発光OLEDの断面構造を示す。101は0.3 \sim 1.0mm厚さのガラス基板、102は10 \sim 150nm厚さのITO透明電極(仕事関数 \sim 4.80eV)、103は厚さ5 \sim 10nmのV

(バナジウム)を数パーセント程度に添加することにより仕事関数を -5.2eV 程度に制御したITO層、104は厚さ 40nm 程度のホール輸送層(NPD)、105は厚さ 40nm 程度の発光層(Alq_3)、106は、同じく厚さ 40nm 程度の電子注入用カソード電極(Mg Ag :仕事関数 -3.7eV)、106は厚さ 100nm 程度の金属電極(Ag)、108は大気からの水分等の浸入を防ぐ $3\sim 5\mu\text{m}$ 厚さの SiO_2 保護膜である。光はガラス基板101側に取り出される。発光波長は 520nm 程度である。102、103のITO透明電極は、 250°C 程度の温度でスパッタ成膜した後、 N_2 ガス雰囲気中 300°C のアニール処理を行っている。104、105のNPD、 Alq_3 有機EL膜は $1\times 10^{-7}\text{Torr}$ 程度の真空中で蒸着により形成されている。

[0005] ロードロックチャンバを備えた形状の連続真空蒸着装置において(ロードロックチャンバも $1\times 10^{-7}\text{Torr}$ 程度の真空とする)、ガラス基板を搬送後、ただちにNPD層、 Alq_3 層、 MgAg 電極層を成膜した結果が、図2の黒丸のグラフであり、それぞれの層を成膜する際に30分間、 $1\times 10^{-7}\text{Torr}$ 程度の雰囲気中に基板を据置した時の結果が図2の黒三角のグラフである。電流値は $15\text{mA}/\text{cm}^2$ である。各層成膜時に30分間 $1\times 10^{-7}\text{Torr}$ 程度の雰囲気に曝したサンプルの輝度は $1/3$ 程度に変化し、輝度が半分に劣化する寿命は $1/3$ 以下に減少してしまった。

[0006] 本発明の発明者等は、上述の寿命劣化に対して鋭意検討を重ねた結果、真空状態は、汚染源となる有機物成分の分圧が高くなり、同時に有機物分子の平均自由行程が圧倒的に長くなるために、基板表面の有機物汚染が極めて多くなり、これらが有機EL素子の寿命を低下させていることを見出した。

[0007] さらに、画面内の発光輝度や素子寿命のばらつきを低減するためには、有機EL素子成膜時の膜質及び膜厚の均一性が極めて重要であることが突き止められた。有機EL薄膜を均一に堆積するための成膜装置としては特許文献1に記載される装置が例示される。しかしながら、このような構成の装置において成膜された有機EL素子の膜厚が均一でありながらもダークスポット、または、素子寿命のばらつきが発生している。

[0008] さらに、特許文献1に記載のインジェクタによれば、インジェクタの材料及び温度についての開示が無く、条件によってはインジェクタ内部に有機EL材料が堆積してし

まったり、インジェクタ内部で有機EL材料が分解してしまい、分解物が基板に堆積し有機EL素子として機能しないといった問題を生じている。

[0009] 特許文献1:特開2004-79904号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 従来の成膜方法は、基本的には蒸発皿から原料を気化させて方向付けなしに(即ち、無指向性で)基板に付着させているので、成膜に時間がかかり、しかも、均一な膜が作り難いという問題がある。近年の産業上における特徴の一つである大面積化した基板への成膜ではこの問題は一層深刻である。たとえば、400mm×500mmのサイズのガラス基板上に一色の有機EL層(ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子注入層等から成るので何層もの有機物の成膜を必要とする)を形成するのに約4分必要であり、更に3色の有機EL層形成を完了するには搬送及びマスク交換の時間等も含めて約20分も要し、コストの増大を招いていた。

[0011] また、従来の成膜方法は、気化した原料が方向付けなしに飛散するので基板以外の部分にも被着してしまい、無駄が多いという問題がある。また蒸発皿の加熱を止めても、しばらくは気化が続くので非成膜時に原料の無駄が生じるという問題もある。例えば、有機ELの成膜原料は高価であるのでこれらの問題は一層深刻である。

[0012] したがって、本発明の目的は、気化した原料を基板へ向けて方向付けすることで成膜速度を上げ、均一な成膜を可能にする成膜装置および成膜方法を提供することにある。

[0013] 本発明の他の目的は、原料の無駄を省いた経済性の高い成膜装置および成膜方法を提供することにある。

[0014] 本発明の他の目的は、大面積の基板への成膜を高速かつ高経済性で行うことの出来る成膜装置および成膜方法を提供することにある。

[0015] 本発明の更に他の目的は、有機物汚染の抑制された成膜装置および成膜方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明によれば、基板上に所定材料の膜を堆積させる成膜装置において、減圧容

器と、該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、前記減圧容器内に設置され前記所定材料の膜を形成するための原料を保持する第1の保持手段と、前記減圧容器内に設置され前記基板を保持する第2の保持手段と、前記減圧容器内に設置され前記原料を気化させる気化手段と、前記減圧容器内に設置され気化された前記原料を前記基板の表面まで輸送するようにガスを供給する輸送ガス供給手段とを含むことを特徴とする成膜装置が得られる。上記の装置において、前記気化手段は前記原料が気化する温度以上の第1の温度に前記原料を加熱する手段を含み、前記減圧容器内部の所定部分は前記原料が気化する温度を超える第2の温度に加熱されることが好ましい。

[0017] また本発明では、上記の成膜装置において、前記基板の温度を前記原料が気化する温度より低い第3の温度に維持する手段をさらに含むことを特徴とする成膜装置、前記第1の温度および前記第2の温度は気化した前記原料が分解する温度よりも低いことを特徴とする成膜装置、前記第2の温度は前記第1の温度よりも高いことを特徴とする成膜装置が得られる。前記第2の温度は前記第1の温度よりも20℃以上高いのが好ましい。また上記の成膜装置において、前記第3の温度は前記原料が気化する温度以下であること、前記所定材料は有機EL材料であり、前記第3の温度は100℃未満であること、前記所定部分は前記気化した原料が接触する部分であって、前記基板および前記第2の保持手段を除く部分であること、がそれぞれ好ましい。

[0018] 本発明では、上記の成膜装置において、前記第1の保持手段は、前記所定材料または前記所定材料の前駆体を保持する耐熱容器であることを特徴とする成膜装置、前記輸送ガス供給手段は、前記第1の保持手段を内部に収容するガス容器と該ガス容器内に前記ガスを導入する手段とを含み、さらに前記ガス容器は前記ガスの出口を構成する部分に前記基板に対向するように設置された複数の細孔を有するガス放出部を含み、前記ガスは前記ガス放出部を流通して前記気化された原料を前記基板の表面まで輸送することを特徴とする成膜装置が得られる。この場合、前記所定部分は前記ガス容器を含む。前記輸送ガス供給手段は、成膜実行時に前記ガスを供給し成膜非実行時に前記ガスの供給を停止する手段を含むこと、前記気化手段は、成膜実行時に前記原料を気化させ成膜非実行時に前記原料の気化を停止する手

段を含むこと、前記加熱する手段は、成膜実行時に前記原料を前記第1の温度に加熱し成膜非実行時に前記原料が気化する温度未満の第4の温度に前記原料を加熱する手段を含むこと、がそれぞれ本発明の他の特徴であり、前記第1の温度と前記第4の温度との差を70℃乃至150℃とするのが好ましい。前記減圧手段は、成膜実行時に前記減圧容器内を10mTorr乃至0.1mTorrの圧力に維持し成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内を1Torr以上の圧力で減圧維持する手段を含むこと、前記減圧手段は、成膜実行時に前記減圧容器内の気体の流れを分子流域とし成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内の気体の流れを中間流域または粘性流域とする手段を含むことが好ましい。

[0019] 本発明では、上記の成膜装置において、前記ガスがキセノンガスであることが好ましい。あるいは、前記ガスが不活性ガスを主成分とすること、前記不活性ガスが窒素、Xe、Kr、Ar、NeおよびHeの内の少なくとも一つを含むことが好ましく、前記輸送ガス供給手段が前記ガスの温度を、少なくとも前記気化された原料を輸送する前の段階で、前記第1の温度と同等または前記第1の温度以上の温度に設定する手段を含むことが好ましい。前記ガス容器が放出ガスの少ない材料により構成されていること、前記ガス容器が触媒効果の少ない材料により構成されていることがよい。

[0020] 前記所定材料もしくはその前駆体は有機EL素子材料が好適に例示され、特に限定されないが、たとえば1, 1-ビス(4-ジ-*p*アミノフェニル)シクロヘキサン、ガルバゾールおよびその誘導体、トリフェニルアミンおよびその誘導体、ドーパントを含有したキノリノールアルミニウム錯体、DPVi₂フェニル、シロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、さらに赤、青、緑の発光を行う有機EL用材料などを使用できる。

[0021] 本発明の成膜装置において、前記減圧手段は、ターボ分子ポンプと荒引ポンプとから構成され、該ターボ分子ポンプと該荒引ポンプの間には不活性ガス供給手段がもうけられていることが排気ガスの処理室への逆拡散を抑制する点から好ましい。前記不活性ガスとしては、前記輸送ガス成分を少なくとも含んでいることが好ましく、同一のガスであることが更に好ましい。

[0022] 本発明の成膜装置に使用されるガスケットは有機物放出の少ない材料で構成されていることが好ましく、放出ガスの少ない有機物製ガスケットや80℃以上の水に接触

させる工程を経て洗浄を行った有機物製ガスケット、金属製ガスケットなどが例示される。放出ガスの少ない有機物製ガスケットとしては、パーフロロエラストマーを主成分とするガスケットが好ましい。有機物製ガスケットは、基板導入時の扉や成膜材料供給部など比較的着脱頻度の高い部位の気密を保つことに好適であり、金属製のガスケットは、着脱頻度の低い部位の気密を保つことに好適である。

[0023] さらに、本発明の成膜装置は、減圧容器と該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、該減圧容器内または減圧容器外にあつて該減圧容器に直接または間接に接続された、成膜材料もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給手段と、該減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板を設置する基板設置手段とを少なくとも有する成膜装置において、成膜材料供給手段は坩堝などの成膜材料もしくは成膜材料前駆体を気化させる気化手段を少なくとも有しており、該気化手段は放出ガスの少ない材料により構成されていることを特徴とする。

[0024] さらに、本発明の成膜装置は、減圧容器と該減圧容器に直接または間接に接続された減圧手段と、該減圧容器内または減圧容器外にあつて該減圧容器に直接または間接に接続された、成膜材料もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給手段と、該減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板を設置する基板設置手段とを少なくとも有する成膜装置において、成膜材料供給手段は坩堝などの成膜材料もしくは成膜材料前駆体を気化させる気化手段を少なくとも有しており、該気化手段は触媒効果の少ない材料により構成されていることを特徴とする。

[0025] さらに本発明の成膜装置は、基板搬送装置が接続された成膜装置であつて、該基板搬送装置内空間には露点温度が -80°C 以下の空気が供給されていることを特徴とする。これにより基板吸着水分量が低減でき成膜環境の汚染を抑制できる。

[0026] さらに本発明の成膜装置は、減圧容器の成膜時の圧力と非成膜時の圧力はそれぞれ分子流圧力領域と、中間流圧力領域あるいは粘性流圧力領域であることを特徴とする。

[0027] 本発明における放出ガスが少ない材料とは、対象材料の成膜材料気化温度における発生ガス量と、対象材料と同形状で電界研磨表面を有するSUS-316L材の該温度における発生ガス量を比較した際に、前者の発生ガス量が後者の発生ガス量と等

しい又は少ない状態、あるいは該対象材料を用いて成膜装置構成部品を形成し成膜装置内に設置した際の発生ガスが示す分圧が、成膜圧力の1/10以下である状態を指し、どちらかに適合する材料が好ましく、両者に適合する材料がより好ましい。

[0028] 本発明における触媒効果の少ない材料とは、対象材料を成膜材料もしくは成膜材料前駆体に接触させ昇温した際に計測される該成膜材料もしくは成膜材料前駆体分解温度と、該対象材料と、同形状で電界研磨表面を有するSUS-316L材を成膜材料もしくは成膜材料前駆体に接触させ昇温した際に計測される該成膜材料もしくは成膜材料前駆体分解温度とを比較し、前者の材料分解温度が後者の材料分解温度と等しい又は高い状態、あるいは該成膜材料もしくは成膜材料前駆体が単独で示す分解開始温度に対し該対象材料を該成膜材料もしくは該成膜材料前駆体に接触させた際に示す分解開始温度とを比較した際に前者の温度に対して後者の温度の差が20℃以下である状態を指し、どちらかに適合する材料が好ましく、両者に適合する材料がより好ましい。

[0029] 本発明の別の態様においては、減圧容器内で基板上に所定材料の膜を堆積させる成膜方法において、前記所定材料の膜を形成するための原料を気化させる工程と、気化した前記原料を前記基板の表面までガスで輸送する工程とを含むことを特徴とする成膜方法が得られる。上記の成膜方法において、前記気化工程は前記原料が気化する温度以上の第1の温度に前記原料を加熱する工程を含み、前記減圧容器内部の所定部分は前記原料が気化する温度を超える第2の温度に加熱されることを特徴とする。前記基板の温度が、前記原料が気化する温度より低い第3の温度に維持することを特徴とする。前記第1の温度および前記第2の温度は気化した前記原料が分解する温度よりも低いこと、前記第2の温度は前記第1の温度よりも高いこと、前記第2の温度は前記第1の温度よりも20℃以上高いこと、前記第3の温度は前記原料が気化する温度以下であること、前記所定材料は有機EL材料であり、前記第3の温度は100℃未満であること、前記所定部分は前記気化した原料が接触する部分であって、前記基板を除く部分であること、前記原料は、前記所定材料または前記所定材料の前駆体であること、もそれぞれ本発明の他の特徴である。

[0030] 本発明では、前記原料を耐熱容器に載置して該耐熱容器をガス容器内に収容し、

該ガス容器内に前記ガスを導入し、さらに前記ガス容器の出口を構成する部分に前記基板に対向するように設置された複数の細孔を有するガス放出部を設けて、前記ガスを前記気化された原料を輸送しつつ前記ガス放出部を経由して前記基板の表面にまで達せしめることを特徴とする成膜方法も得られる。前記ガス容器を前記第2の温度に加熱すること、成膜実行時に前記ガスを供給し成膜非実行時に前記ガスの供給を停止すること、成膜実行時に前記原料を気化させ成膜非実行時に前記原料の気化を停止すること、成膜実行時に前記原料を前記第1の温度に加熱し成膜非実行時に前記原料が気化する温度未満の第4の温度に前記原料を加熱すること、前記第1の温度と前記第4の温度との差を70℃乃至150℃としたこと、成膜実行時に前記減圧容器内を10mTorr乃至0.1mTorrの圧力に維持し成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内を1Torr以上の圧力で減圧維持すること、成膜実行時に前記減圧容器内の気体の流れを分子流域とし成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内の気体の流れを中間流域または粘性流域とすることも本発明の特徴である。上記の成膜方法において、前記ガスがキセノンガスであること、前記ガスが不活性ガスを主成分とすること、前記不活性ガスが窒素、Xe、Kr、Ar、NeおよびHeの内の少なくとも一つを含むこと、前記ガスの温度を、少なくとも前記気化された原料を輸送する前の段階で、前記第1の温度と同等または前記第1の温度以上の温度に設定すること、がそれぞれ好ましい。

- [0031] 本発明によれば、上記の成膜装置または成膜方法を用いて、有機EL素子材料を成膜する工程を含むことを特徴とする有機EL装置の製造方法、所定材料の層を成膜する工程を含むことを特徴とする電子装置の製造方法が得られる。また、上記の成膜方法を用いて形成された有機EL層を有する有機EL装置、上記の成膜方法を用いて成膜された所定材料の層を有する電子装置も得られる。

発明の効果

- [0032] 本発明によれば、蒸発した成膜材料が輸送ガスの流れによって基板表面に到達するため、ガスの流れによって成膜条件を制御することができ均一な薄膜を大面積の基板に堆積することができる。すなわち気化した原料を基板へ向けて方向付けすることで成膜速度を上げ、均一な成膜が可能になる。たとえば、400mm×500mmのサ

イズのガラス基板上に3色の有機EL層を形成する時間は約1～2分で充分であり、従来の10分の1以下に成膜時間を短縮できる。また、気化した原料を基板へ向けて方向付けすること、さらに基板以外の部分を気化温度以上に高めて気化原料の不要な付着を防ぐこと、あるいはキセノンという重いガスを輸送に使うことによって原料の流れを一定方向に定在させられることで、高価な原料を基板だけに選択的に被着させることができ、原料の無駄を省いた経済性の高い成膜を可能にしている。さらに蒸発した成膜材料を輸送ガスの流れに搬送する方法によっているため、非成膜時にはガスの流れを止めれば原料の放出を止めることが可能となり、原料の無駄が生じることを防ぐことができる。

- [0033] 本発明の成膜装置は、成膜材料の特性に悪影響を与える有機物汚染物質・材料分解解離物の発生を徹底的に排除したため、高品質な薄膜を堆積することができる。本発明の成膜装置を有機EL素子の形成に利用することで輝度の高く、寿命の長い高品質な有機EL表示装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0034] [図1]図1は緑色発光OLEDの断面構造を示す図である。
- [図2]図2はOLEDの発光強度の時間依存性を示すグラフである。
- [図3]図3は中性ガス原子の平均自由行程を示すグラフである。
- [図4]図4は減圧装置内及びクリーンルーム放置基板表面吸着有機物量の時間依存性を示すグラフである。
- [図5]図5はウエハ表面付着有機物の保管圧力依存性を示すグラフである。
- [図6]図6は保管圧力3Torr時の基板表面吸着有機量のチャンバに流す N_2 ガス流量依存性を示すグラフである。
- [図7]図7は 7.5×10^{-8} Torr の真空状態における基板表面吸着有機物量の時間依存性を示すグラフである。
- [図8]図8はエイコサン($C_{20}H_{42}$)を固着させた SiO_2 付シリコン基板を設置した圧力 7.5×10^{-8} Torr のチャンバ内での四重極質量分析計で計測される質量数28、43、57のイオン電流の温度依存性を示すグラフである。
- [図9]図9は温度一定にしてチャンバ内圧力を N_2 ガスで変化させた時の、四重極質

量分析計の質量数28、43、57のイオン電流の圧力依存性を示すグラフである。

[図10]図10は 7.5×10^{-8} Torrの真空雰囲気大気下におけるエイコサン($C_{20}H_{42}$)の解離分子である質量数43、57の四重極質量分析計におけるイオン電流の温度依存性を示すグラフである。

[図11]図11はチャンバ内圧力を90Torr、10Torr、3Torrに変えた時における $C_{20}H_{42}$ 分子の基板表面吸着量の時間依存性を示すグラフである。

[図12A]図12Aは、 $C_{20}H_{42}$ 分子の特性を示すグラフであり、基板表面吸着の表面平衡吸着量を示すグラフである。

[図12B]図12Bは、 $C_{20}H_{42}$ 分子の特性を示すグラフであり、吸着時定数の圧力依存性を示すグラフである。

[図13]図13は基板表面の曝露時間を1分から400分まで7種類変えた時における $C_{20}H_{42}$ 分子の基板表面吸着量の圧力依存性を示すグラフである。

[図14A]図14Aは、室温大気圧下で基板表面に吸着する直鎖のヒドロカーボンにおける吸着量の分子量依存性を示すグラフである。

[図14B]図14Bは、室温大気圧下で基板表面に吸着するフタル酸エステルにおける吸着量の分子量依存性を示すグラフである。

[図14C]図14Cは、室温大気圧下で基板表面に吸着する環状シロキサンにおける吸着量の分子量依存性を示すグラフである。

[図15]図15は減圧蒸着装置のガス排気系の構成を示す概略図である。

[図16]図16はチャンバ圧力とチャンバに流すガス流量との関係を示すグラフである。

[図17A]図17AはAlq3の分子構造を示す図である。

[図17B]図17BはNPDの分子構造を示す図である。

[図18]図18はAlq3分子の解離評価する実験系の概略構成を示す図である。

[図19]図19は(a)に蒸発したAlq3のFT-IR吸収スペクトルを、(b)に固体状Alq3のFT-IR吸収スペクトルをそれぞれ示すグラフである。

[図20]図20は水分子(H_2O)、 CO_2 ガスのFT-IR吸収スペクトルを示すグラフである。

。

[図21]図21はAlq3のIRスペクトル同定を示すグラフである。

[図22]図22は各Alq3ピークの温度依存性を示すグラフである。

[図23]図23は(a)に気相、および(b)に固相それぞれでのNPDの赤外吸収スペクトラム比較を示すグラフである。

[図24]図24はNPD分子の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

[図25]図25は各NPDピークの蒸発皿の温度依存性を示すグラフである。

[図26]図26は有機膜成膜装置の概略構成を示す断面図である。

[図27]図27は種々の水におけるCu溶出量を説明するグラフである。

[図28]図28は温度制御用冷却水循環システムの構成を説明する図である。

[図29]図29は冷却菅の形状を説明する図である。

[図30]図30は温度制御用冷却水循環システムの構成を説明する図である。

[図31]図31は有機物分子吹き出し装置部の断面を示す図である。

[図32]図32は基板上向き型有機膜成膜装置の構成を示す図である。

[図33]図33は基板横向き型有機膜成膜装置の構成を示す図である。

[図34]図34はXe, Krガス回収循環システムを備えた有機膜成膜装置の構成を示す図である。

[図35]図35はKr循環供給装置の構成を示す図である。

[図36]図36はXe循環供給装置の構成を示す図である。

[図37]図37はAr/Kr循環供給装置の構成を示す図である。

[図38]図38はAr/Xe循環供給装置の構成を示す図である。

[図39A]図39Aは気体浮上搬送装置の構成を示す断面図である。

[図39B]図39Bは気体浮上搬送装置の構成を示す斜視図である。

[図40]図40は成膜装置の断面を概略的に説明する模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明の発明者等により明らかにされた事項について述べる。

[0036] <大気からの汚染>

図3に、代表的ガスであるAr(質量数40)、Kr(質量数80)、Xe(質量数131)の平均自由行程のガス圧力依存性を示す。平均自由行程は圧力に逆比例して長くなり、ガス原子・分子が重くなったり、衝突断面積が大きくなると短くなる。 1×10^{-7} Torrで

は通常、平均自由行程は数100mに達する。クリーンルームの空気に基板表面を曝すと大量の有機物が吸着することは既に周知である。

[0037] <減圧下での汚染の状況>

図4に、室温Tでクリーンルームに熱酸化膜(SiO_2)付のシリコン基板を曝したとき1 mTorr以下に減圧された基板搬送チャンバ内に曝した時の基板表面への有機物吸着の時間依存性を示す。基板表面に吸着した有機物は、加熱脱離ガスクロマトグラフ/マススペクトル法により計測した。有機物吸着量は直鎖型ハイドロカーボンのヘキサデカン($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$;分子量226)に換算して示している。きれいな雰囲気だと考えられてきた真空減圧下の方が圧倒的に有機物の吸着量が多いことを図4は示している。こうした有機物の起源は、チャンバ内が大気に曝された時に大気中からチャンバ内表面に吸着する成分、基板搬送等のための機械的しゅう動部に塗布されるグリース類の蒸発、真空減圧の気圧を保つためのプラスチック製Oリングからの蒸発、及び真空減圧排気用に接続されるガス排気ポンプ二次側におけるグリースの蒸発成分のチャンバへの逆拡散等である。

[0038] <減圧下での有機物吸着メカニズム>

減圧下での基板表面への有機物吸着挙動について次に説明しておく。

[0039] 0.5%HF溶液で5分処理し、超純水で20分間リンスした熱酸化膜付きシリコン基板を室温で0.8Torr～10Torrの雰囲気に60分間曝した時の表面吸着有機物量の保管圧力依存性を図5に示す。 N_2 ガス流量は300cc/minと一定にして、排気ポンプの排気速度を変えることによって保管圧力を制御した。

[0040] 0.8Torr～10Torrといった粘性流領域でも、圧力が低くなって有機物の分圧が高くなり、平均自由行程が長くなると、吸着有機物量は保管圧力に逆比例して増大する。同じ実験を、保管圧力を3Torrに固定して、チャンバに流すガス流量を300cc/minから500cc/minに増加させた時の基板表面吸着有機物量の測定結果が図6である。同じ保管圧力でも、ガス流量の増加に逆比例して吸着有機物量が低減することを図6の結果は示している。ガス流量を増加させて、有機物の分圧を低下させれば、有機物分子の平均自由行程は同じでも吸着有機物量は少なくなるのである。大気圧下における有機物分子の基板表面吸着は、ラングミュア単分子吸着モデルで記述でき

ることは既に明らかにされている。真空、減圧下ではどうなるのであろうか。 7.5×10^{-8} Torr (ガス流量ゼロ) の真空圧力下に放置された熱酸化膜付きシリコン基板表面に吸着する有機物量の時間依存性を図7に示す。図7中には、ラングミュア単分子吸着モデルに基づく吸着有機物量 C (分子/cm²) の時間変化

$$C(t) = C_e (1 - 10^{-t/\tau}) \quad (1)$$

の計算値を示した。ただし、 C_e は表面平衡吸着量 (分子/cm²)、 τ は吸着時定数である。真空、減圧下でも有機物の基板表面への吸着は、ラングミュア単分子吸着モデルで記述できることを、図7の結果は示している。

- [0041] 次に、チャンバ内表面に吸着している有機物やグリース、プラスチック、リングから蒸発する有機物量の温度、圧力の依存性を述べておく。 7.5×10^{-8} Torr に保たれたチャンバ内に直鎖構造ハイドロカーボンであるエイコサン ($C_{20}H_{42}$: $CH_3(CH_2)_{18}CH_3$: 分子量282、25°Cの蒸気圧 9.1×10^{-5} mmHg、融点36°C、沸点237~240°C) を固着させた熱酸化膜付きシリコン基板を設置して、温度を変化させた時の四重極質量分析計で計測された質量数28、43、及び57のイオン電流を図8に示す。質量数28のイオン電流は大気残留分である N_2 分子を示しており、質量数43及び57のイオン電流はエイコサン ($C_{20}H_{42}$: 分子量282) の解離成分のイオン電流を示している。 N_2 分子のイオン電流は殆んど温度に依存しないが、 $C_{20}H_{42}$ のイオン電流は温度上昇と共に指数関数的に上昇している。

- [0042] 一方、温度一定にしてチャンバ内圧力を N_2 ガスにより、 7.5×10^{-8} Torr から 3×10^{-6} Torr まで変化させた時の、同じく四重極質量分析計の質量数28、43、57のイオン電流の圧力依存性を図9に示す。チャンバ内の圧力(全圧力)が2桁近く変化しても $C_{20}H_{42}$ の圧力は全く変化しないことを図9は示している。すなわち、有機物分子(この場合は、 $C_{20}H_{42}$) の蒸気圧は、温度にだけ依存し、圧力には依存しないことが確認された。

- [0043] 有機物分子の気相への蒸気圧 P_v は、通常Antonieの式で記述される。すなわち、

$$P_v = 10^A \times 10^{-B/(C+T(^{\circ}C))} \quad (2)$$

である。

- [0044] 図8の $C_{20}H_{42}$ の結果をAntonieの式に合うようにプロットし直した結果が図10である

。A=7.0664、B=1,994.0°C、C=133.2°Cとすると、 $C_{20}H_{42}$ の蒸気圧はAntonieの式で正確に表現できることを図10の結果が示している。表面に吸着したり材料に含まれている有機物分子の蒸気圧は、雰囲気圧力には殆んど依存せず、温度だけに依存し、温度上昇と共に指数関数的に増大することが確認され、Antonieの式でほぼ正確に記述されるのである。したがって、グリース塗布部や樹脂のOリング部は可能な限り温度を低く保って、有機物分子の蒸発を抑える構造にすることが製造装置設計・製造上重要なのである。

- [0045] エイコサン($C_{20}H_{42}$)の蒸発挙動は以上のように明らかにすることができた。同一チャンバ内に表面がクリーンな SiO_2 付きシリコン基板を挿入して、クリーンなシリコン基板表面への $C_{20}H_{42}$ 分子吸着の雰囲気圧力依存性を調べた結果が図11である。図11には、チャンバ内圧力が90Torr、10Torr、3Torrの三種類変えた時の、クリーンな SiO_2 付きシリコン基板上に吸着する $C_{20}H_{42}$ の分子数の曝露時間依存性が示されている。チャンバ内圧力が変わっても表面平衡吸着量は殆んど変化せず、吸着時定数は圧力の低下とともに短くなっていることが図11から明らかである。ラングミュアの単分子吸着の上記(1)から求めた表面平衡吸着量 C_e (分子/cm²)及び吸着時定数 τ (min)を表1に示し、その圧力依存性を図12A及び図12Bに示す。圧力が低くなり、 $C_{20}H_{42}$ 分子の分圧の上昇と平均自由行程の増加に伴って、吸着時定数が短くなることが明らかになっている。

[0046] [表1]

表1 各圧力での表面平衡吸着量 C_e および吸着時定数 τ

圧力	C_e (分子 /cm ²)	τ (min)
90Torr	5.54E+13	300.0
10Torr	5.76E+13	59.5
3Torr	5.94E+13	17.3

[0047] 基板表面の曝露時間を1分から400分まで7種類変えた時における $C_{20}H_{42}$ 分子の

基板表面吸着量の雰囲気圧力依存性を図13に示す。

- [0048] 超高品質プロセス管理のために、基板表面への有機物分子吸着を徹底的に抑制する技術は明白となった。
- [0049] (1) 有機物分子のプロセスチャンバ内及び基板搬送チャンバ内での分圧を徹底的に低く抑えること、
- (2) プロセスチャンバ及び基板搬送チャンバへの圧力を不都合が生じない範囲で高く保つこと、
- (3) 減圧状態にあるプロセスチャンバ及び基板搬送チャンバ内の基板の滞在時間を可能な限り短くすること、

項目(1)に関連する減圧チャンバ内における有機物汚染源は、(a)気密シール維持のために使われる樹脂製のOリング、(b)摺動部の潤滑用に使われるグリース(チャンバ内の摺動部は可能な限り無くすることが原則)、(c)ガス排気用ポンプ出口側からのオイルの逆拡散、(d)チャンバ内を大気に曝した時のチャンバ内表面への大気からの有機物吸着、(e)基板表裏面への大気からの有機物吸着、である。

- [0050] (a)の樹脂製Oリングは、基板の搬入、搬出部に設けられるゲートバルブのように、繰り返し開閉される部分には使わざるを得ない。プラスチックから放出される有機物は比較的分子量の小さな分子である。図14A～図14Cに直鎖のハイドロカーボン($C_n H_{2n+2}$)、フタル酸エステル、環状シロキサン(分子量も変化させて室温大気圧下で基板表面に吸着する量を調べた結果を示す。

- [0051] 分子量の小さな有機物分子は吸着脱離の活性化エネルギーが小さいため基板表面に吸着しない。分子量がある程度以上大きい(直鎖のハイドロカーボンまたはフタル酸エステルでは400程度、環状シロキサンでは900程度)有機物分子は、蒸気圧が小さくて気相中に放出されないため、基板に吸着しないのである。もちろん、温度が高くなると、気相に放出される有機物の臨界分子量はどんどん大きい側にずれる。こうした気相に放出されて基板表面に吸着するような低分子量の有機物を含まない樹脂のOリングを使うべきなのである(例えば、ダイキン工業(株)製DU351)。項目(b)のグリースについても、気相に放出される低分子量の有機物を含まないものを使うべきである。

- [0052] 機械的摺動部が無く、グリースを使うOリングまたはグリース使用部の温度は可能な限り低い温度にすることが望ましい。高い温度で使用する時には、放出臨界分子量が高い側にずれるので、そのことを考慮して直鎖のヒドロカーボンまたはフタル酸エステルでは分子量800以下のものを含まないこと、環状シロキサンでは分子量1500以下のものを含まないようにする、などである。
- [0053] 項目(c)のポンプギア部のグリースからの発散有機物のチャンバ内への逆拡散を抑えるには、グリースが用いられているギア等が存在する部分を絶対に分子流領域にまで圧力を低下せず、必ず粘性流領域の圧力になるように、パージポートにチャンバ内に逆流してもプロセスに悪影響を与えないArやN₂などの高純度ガスを流すことが必要である。
- [0054] 図15に有機膜成膜装置のチャンバ6に接続されるポンプ系を示す。図15では、バルブ1～5、チャンバ6、ターボ分子ポンプ7、パージポート8、粗引きポンプ9、及び排気ダクト10が含まれている。
- [0055] 高真空排気用のターボ分子ポンプ7(排気速度S₁ (litter/sec))はゲートバルブ1(バタフライバルブ等)を介してチャンバ6に接続され、バルブ2を介して荒引ポンプ9(排気速度S₂ (litter/min))に接続されている。ターボ分子ポンプ7のパージポート8にはチャンバ6内に逆拡散しても、プロセスに影響のないArまたはN₂ガスが流されている。荒引ポンプ9はバルブ3を介してチャンバ6に直接接続されている。荒引ポンプ9はバルブ4を介して排気ダクト10に接続され、排気されたガスは排気ダクト10から大気に放出される。バルブ4の下流側には装置停止時に水分等を含む大気成分が排気ダクト10または荒引ポンプ9に進入しないようにN₂ガス、水分または有機物を含まないクリーンドライエアが流されている。
- [0056] 有機膜成膜時には、分子の平均自由行程が数センチメートル以上となる遷移流域から分子流域のガス圧力にチャンバ内を設定する。図3から明らかなように1mTorr以上のガス圧力である。この成膜時にはバルブ1を開にし、バルブ3は閉にしてガス排気はターボ分子ポンプ7と荒引ポンプ9で行う。有機膜を成膜しておらず、基板を搬出、搬入しているときにはチャンバ6内圧力は1Torr以上の粘性流域に設定する。望ましくは5Torr、より望ましくは10Torr以上にして汚染物の分圧を相対的に低くし

て、その平均自由行程を短くする。このときにはバルブ1を閉にし、バルブ3を開にして、ガス導入部のバルブ5を開にする。ガス流量 f_1 (cc/min) (ガス導入部流量)、 f_2 (cc/min) (ターボ分子ポンプパージポート流量)、ポンプの排気速度 S_1 (litter/sec) (ターボ分子ポンプ)、 S_2 (litter/min) (荒引ポンプ)、チャンバ内圧力 P_c (Torr)とすると、それぞれの関係式は、

非成膜時では、

$$f_1 + f_2 = 79 P_c S_2 / 60 \quad (3)$$

成膜時には、

$$f_1 = 79 P_c S_1 \quad (4)$$

$$f_1 + f_2 = 79 P_B S_2 / 60 \quad (5)$$

である。 P_B はターボ分子ポンプ下流側圧力である。

[0057] 例えば、大型のガラス基板、金属基板などの成膜を考えて、 $S_1 = 12,000$ litter/sec、 $S_2 = 2,400$ litter/minとすると、非成膜時に、 $f_1 = 2,000$ cc/min、 $f_2 = 1,600$ cc/min流しても、上式(3)から非成膜時のチャンバ圧力 P_c は1Torr程度にしかない。バルブ3を絞って、荒引ポンプ9の実効排気速度を1/10の240litter/minにすればチャンバ圧力 P_c は10Torr程度となる。

[0058] 成膜時には、バルブ3を閉じて、バルブ1を開にする。そのときのガス流量 $f_1 = 1,000$ cc/min、 $f_2 = 1,600$ cc/minとすると、上式(4)からチャンバ圧力 P_c は1.05mTorr、ターボ分子ポンプ7の下流 P_B は0.82Torrである。

[0059] 図16に図15のチャンバ6に流すガス流量とチャンバ圧力との関係を示す。もちろんターボ分子ポンプ7の排気速度を2倍の24,000litter/secにすれば、チャンバ圧力 P_c は半分になり、 $f_1 = 1,000$ cc/minの時に0.52mTorrの遷移流域になる。 $f_1 = 200$ cc/minまで絞れば、チャンバ圧力 P_c は0.1mTorrになり、ガス分子の平均自由行程は数十センチメートル程度に長くなる。

[0060] 以上で、有機物汚染を抑制する方法について説明した。次に有機膜成膜技術について詳述する。

[0061] 有機EL材料を昇温して蒸発させ、対向するガラス基板または金属基板などに成膜することになるから、温度を上昇させたときに有機EL分子を分解・解離させないこと

が極めて重要である。有機EL分子が分解・解離する原因は二つある。ひとつは、有機EL分子が接触する表面がある程度温度が上昇したときに示す触媒効果による分解・解離である。もうひとつは、有機EL材料に吸着・吸蔵されている水分(H_{20})や酸素(O_2)による酸化分解起因の分解・解離である。したがって、有機EL材料を蒸発成膜容器に供給する前に、多孔質のカーボンヒーター上に有機EL材料をのせ、高純度 N_2 ガス(H_{20} 、 O_2 含有量100ppb以下、望ましくは10ppb以下)を多孔質カーボンを介して流すことにより温度を150℃から220℃乃至は230℃程度に上昇させ、吸着吸蔵されている水分や酸素を除去することが必要である。

- [0062] 次に、有機EL材料を蒸発させガス化させるに最適な、最も触媒効果の少ない材料について明らかにしたことを説明する。
- [0063] 有機EL材料の代表として $Alq_3(C_{27}H_{18}AlN_3O_3)$ とNPD($C_{44}H_{32}N_2$)の結果について説明する。 Alq_3 およびNPDの分子量、融点、ガラス転移温度はそれぞれ459.43および588.74、昇華性のため無し、並びに280℃、175℃および96℃である。 Alq_3 とNPDとの分子構造を図17A及び図17Bに示す。270℃から300℃以上にすれば、 Alq_3 、NPDの分子は蒸発してガス分子になる。
- [0064] 図18に示すチューブ炉21内に各種測定サンプル22の表面を備えた蒸発皿を挿入し、 N_2 ガスを流しながらチューブ炉の温度を上昇させ、蒸発する測定サンプル22、例えば Alq_3 分子の赤外吸光スペクトルをFT-IRで検出する。チューブ炉21は1/2インチのステンレス管である。 Alq_3 分子が窓材に堆積しないように5cc/minの N_2 ガスを流し、チューブ炉21には10cc/minの N_2 ガスを流している。 N_2 ガスのチューブ炉21内を流れる速度は、室温(25℃)で2.8mm/sec、500℃で7.2mm/secである。チューブ炉21の温度は、25℃から600℃まで2.5℃/minで昇温している。チューブ炉21の温度を382.4℃にしたときのFT-IRの吸収スペクトルと Alq_3 粉末を薄い層にした時の固体状 Alq_3 のFT-IR吸収スペクトルとを図19(a), (b)に示す。3400 cm^{-1} 近辺と2400 cm^{-1} 近辺に固体 Alq_3 にだけ存在するピークが見られるが他のピークは両者共基本的に一致している。ガス化した Alq_3 は分解・解離していない。
- [0065] 図20に水分(H_{20})及び CO_2 ガスのFT-IR吸収スペクトルを示す。図19Bの波数3400 cm^{-1} 近辺と2400 cm^{-1} 近辺とのスペクトルは固体 Alq_3 に吸着した水分またはC

O₂の可能性が高い。図21には382.4℃でガス化しているAlq3のFT-IR吸収スペクトルの同定を示している。図22には、Alq3分子の各吸収スペクトル(3054cm⁻¹、1599cm⁻¹、748cm⁻¹、1115cm⁻¹、1467cm⁻¹)の強度の温度依存性を下から順に示している。温度が300℃を超えると気相中に蒸発するAlq3温度は次第に増加するが、390.1℃の温度で、全ての吸収スペクトルは急激に減少する。Alq3分子が蒸発皿に使われている電界研磨されたステンレス(SUS316L)表面の触媒効果で分解・解離はじめるからである。気相中に大量のAlq3を存在させるためには、蒸発皿の温度を高くしなければならないから、分解・解離温度は高いほど望ましい。

[0066] Alq3を蒸発させる蒸発皿の表面材料を変えたときのAlq3分子が分解・解離する温度を表2に示す。表中の各種材料の抵抗値は、各種表面に1cm離れた距離で抵抗測定端子を押し当てて計測した値である。

[0067] [表2]

表2 蒸発皿表面材料によるAlq3分子の分解・解離温度

Alq3	Temperature [°C]	抵抗
Carbon	422.5	2Ω/cm
SiC	412.7	400Ω/cm
TaN	409.5	0.8Ω/cm
AlN	409.4	4000MΩ/cm以上
BN	408.2	4000MΩ/cm以上
TiN	405.1	0.2Ω/cm
MgO	404.9	4000MΩ/cm以上
Si ₃ N ₄	403.0	4000MΩ/cm以上
Al ₂ O ₃ -SUS	402.0	0.3Ω/cm
高抵抗SiC	401.8	10MΩ/cm
Ni	400.7	0.2Ω/cm
Al ₂ O ₃	399.7	4000MΩ/cm以上
SiC(20%H ₂ /N ₂)	399.4	400kΩ/cm
Y ₂ O ₃	397.0	4000MΩ/cm以上
SUS316L-EP	390.1	0.2Ω/cm
Cr ₂ O ₃ -SUS	389.3	0.2Ω/cm

[0068] カーボンが422.5°Cと最も高い温度までAlq3分子を分解・解離させない。低抵抗SiC、Ta₂N、AlN、BN、TiN、MgOがこれに続いている。分解・解離開始温度が可能な限り高い温度の材料を蒸発皿等に使うべきである。

[0069] 次にNPDについて説明する。まずSUS316L電界研磨表面を蒸発皿として、417.2°Cで蒸発させたNPD分子($C_{44}H_{32}N_2$)の赤外吸収スペクトルを図23(a)に、固体状NPDの赤外吸収スペクトルを図23(b)に示す。端数3500cm⁻¹付近の挙動を除けば両者の赤外光吸収挙動はよく一致している。蒸発して分子状になったNPD分子の代表的な各吸収スペクトルの詳細を図24に示す。Alq3との分子構造の違いが各吸収スペクトルの違いになって表れている。吸収スペクトルの各波数、3054cm⁻¹、1587cm⁻¹、768cm⁻¹、1277cm⁻¹、1489cm⁻¹の吸収ピークにおける吸収量の、蒸発皿の温度依存性を、下から順に図25に示す。全ての吸収ピークの温度が417.2

℃を超えると急激に減少している。電界研磨SUS316表面の触媒効果により、NPD分子が分解・解離を開始したのである。

[0070] NPD分子が分解・解離を開始する温度を各種材料に対して表3に示す。Alq3分子と同じくカーボンの分解・解離開始温度が最も高く、452.8℃である。高抵抗SiC、低抵抗SiC、AlN、MgO、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 がこれに次いでいる。

[0071] [表3]

表3 NPD分子の各種表面における分解・解離開始温度

NPD	Temperature [°C]	抵抗
Carbon	452.8	2Ω/cm
高抵抗SiC	431.5	10MΩ/cm
SiC	426.2	400Ω/cm
AlN	423.0	4000MΩ/cm以上
MgO	420.1	4000MΩ/cm以上
Si_3N_4	418.8	4000MΩ/cm以上
Al_2O_3	417.9	4000MΩ/cm以上
SUS316L-EP	417.2	0.2Ω/cm
Al_2O_3 -SUS	415.5	0.3Ω/cm
Ni	414.4	0.2Ω/cm
TaN-SUS	414.1	0.8Ω/cm
SiC(20% H_2/N_2)	410.9	400kΩ/cm
Y_2O_3	408.3	4000MΩ/cm以上
Cr_2O_3 -SUS	407.2	0.2Ω/cm
BN	403.7	4000MΩ/cm以上
TiN-SUS	398.3	0.2Ω/cm

実施例 1

[0072] 以下、本発明の実施例1について図面を用いて説明する。

[0073] 有機EL材料を分解・解離させることなく気相に蒸発させる材料は明確になされた。有機EL分子を分解・解離させずに、しかも高価な有機EL材料を極めて効率よくか

つ高速でガラス基板、プラスチック基板または金属基板に成膜する装置について次に説明する。

[0074] 図26を参照して、プロセスチャンバ(減圧容器)31内に設置された基板32に対して有機EL材料を蒸発させ基板32に成膜させる機構について説明する。

[0075] 図26には、バルブ11～20、プロセスチャンバ31、基板32、ステージ33、ガス吹き出し板34、有機物分子吹き出し装置35、蒸発皿36、リング状ガス吹き出し部37、ターボ分子ポンプ38、温度制御用ヒータ電源39、及びガス温度制御粗引きポンプ41が含まれている。

[0076] ここで、各種有機EL材料は、略々300℃程度以上に加熱されると、気相に単分子状になって蒸発することが、前述のように明らかにされている。さらに、有機EL分子を最も分解・解離させにくい材料がカーボンであることも明らかになっている。

[0077] ガラス基板、金属基板など基板32の表面が、下向き、上向き、横向きと種々あるが、まず基板表面が下向きに設置される構造について説明する。図26に基板32が下向きに設置される有機膜成膜装置の断面図を示す。

[0078] ガラス基板、プラスチック基板、金属基板などの基板32は、基板表面全面の温度が室温近辺の温度に均一にかつ厳密に制御されるよう静電チャックなどの基板固定手段によりステージ33に密着されている。ステージ33は、大気中から溶け込んでいる N_2 、 O_2 を除去し、水素(H_2)を飽和溶解度以下、例えば0.5～1.4ppm添加した水素添加冷却水を全面に循環的に流すことにより、表面温度が均一かつ厳密に制御されている。 N_2 、 O_2 を除去して H_2 を添加した水素添加水の酸化還元電位(ORP)は-400mVと、通常大気から N_2 、 O_2 が溶け込んだ水のORP、+600mVに比べて実に1Vも還元側に寄った水で、金属を錆びさせず、バクテリアも繁殖させない。密閉型で長時間使用しても、水質はほとんど劣化しない。

[0079] 図27は水素添加冷却水への金属の溶解量を示したものであり、比較として一般的な冷却水である空気飽和水及び脱気水における金属の溶解量を示している。金属としてはCuを評価している。水素添加冷却水が金属を腐食させない効果を有することが理解できる。熱伝導率の大きい(熱交換効率の大きい)銅やアルミニウムで基板ステージ内部に温度制御用冷却水循環システムを図28のように構成する。図28には、

基板ステージ50、流量制御器51、57、バルブ52、56、圧送機53、及び温度センサ54、55が含まれている。

[0080] 基板表面の温度を室温近辺の T_0 (°C)に制御するには、基板ステージ50を流れる冷却水量を一定にし、冷却水出口の温度センサー55の温度 T_1 (°C)との相関関係を「 $T_0 > T_1$ 」と予め明らかにしておいて、温度が上昇した出口側冷却水の一部を戻り冷却水管に排出し、同量の冷却水量を左側の冷却水供給管から取り込んで、循環モーターにより冷却水を基板ステージ50に循環させるのである。

[0081] 基板ステージ50の温度制御用冷却水管 $C_1, C_2, \sim C_n$ の本数(配置ピッチ)ならびにその内径は次のように決定する。すなわち、基板表面の温度差が $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内、望ましくは $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 以内になるように本数(配置ピッチ)は決定される。この基板表面における温度ばらつきはそのまま成膜された有機膜の厚さばらつきに反映する。例えば、基板温度 30°C の場合、温度差 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ は温度ばらつきの1%に相当する。冷却水管の内径は内部を流れる冷却水が壁面との間で効率良く熱交換するように層流域ではなく、やや乱流域になる領域の細い内径に設定する。内径が細すぎて、あまりに激しい乱流域にした場合、熱交換効率は上昇するが冷却水を流すための圧力ドロップが大きくなりすぎる。従って、冷却水循環用のポンプ負荷が大きくなりすぎ、システム全体の消費電力が過大になる。結果として冷却水管を流れる冷却水のレイノルズ数は1000から7000の範囲に設定するのが望ましい。冷却水管 $C_1, C_2, \sim C_n$ は圧力ドロップを小さくし、冷却水がステージを流れ抜ける時間を短くするために並列に設置されている。全ての冷却水管に同量の冷却水量が流れなければ基板表面の温度は均一に保たれない。

[0082] 冷却水管の内径はきわめて正確に制御されていなければならない。内径は $\pm 1\%$ 以内の精度で制御されていなければならない。大面積の基板の有機膜成膜となる基板の大きさは1m、2m、～、または5m以上となる。したがって、基板ステージはきわめて大きいものになる。長い細管の内径を精密に制御することは易しくない。そうした場合でも、すべての冷却水管に流れる冷却水量は同じでなければならない。やや乱流域に入った領域での冷却水の圧力ドロップ Pd は流量を一定とすると、冷却水管の内径 D 、長さ L に対して以下のように依存する。

[0083] $Pd \propto L/D^{\alpha}$

乱流域では

$$Pd \propto L/D^{\beta}$$

従って、内径のばらつきは、それぞれ α 乗、 β 乗されて圧力ドロップの変動につながり、そのまま流量変動に反映する。ここで $\alpha = 2$ 、 $\beta = 1.25$ 程度である。この問題を解決するために、図29に示すように各冷却水管59の入口部もしくは出口部に、長さ $L1$ の冷却水管内径 $d1$ より内径が $d2$ と細くなされた細管部を極短い長さ $L2$ だけ設けてもよい。

[0084] この短い長さ $L2$ の細管部の内径を $\pm 0.3\%$ 以下といった精度に仕上げる。全体の圧力ドロップ Pt は冷却水管部の圧力ドロップ $Pt1$ と細管部の圧力ドロップ $Pt2$ との和になる。

[0085] $Pt \propto L1/D1^{\alpha} + L2/D2^{\beta}$

である。

[0086] 細管部圧力ドロップ $L2/D2^{\beta}$ のほうが冷却水管部圧力ドロップ $L1/D1^{\alpha}$ よりも大きくなるようにしておけば、圧力ドロップのばらつきは細管部内径精度だけで決まるようになり、全ての冷却水管の冷却水量を同じにできる。極短い長さの細管の内径制御は例えば $\pm 0.1\%$ 程度も可能である。

[0087] 図30では、基板が大きくなり基板ステージ50Aが2m、5mと大きくなった場合が示されている。この場合には、冷却水管内を流れる冷却水の基板ステージ通過時間が長くなって、図28に示す基板ステージ50の左右の温度に差が生じることになる。そうした場合には図30に示す冷却水管のように冷却水の流れる方向を一本一本交互に右方向、左方向と反対方向に流れるようにすると、基板全面の温度の均一性は向上する。基板表面の温度を均一にする技術を詳細に説明した。基板表面温度ばらつき起因の有機膜厚さばらつきはこれで完全に抑制される。

[0088] 次に、有機膜成膜方法について説明する。図26で有機物分子吹き出し装置35は前述した有機物分子を最も高い温度まで分解・解離させないカーボン、SiC等で構成されている。原料となる有機EL材料または有機物は、 $100^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 程度の温度の高純度 N_2 雰囲気中で吸着・吸蔵されている水分及び酸素が除去された後、有機

物分子吹き出し装置35内に設置されている蒸発皿36に配置される。蒸発皿36にはヒータが設けられており、温度を上昇させて有機ELまたは各種有機物の分子を蒸発させる。蒸発皿36を取り囲む有機物分子吹き出し装置35の壁面および吹き出し板の温度は、蒸発皿36から蒸発した有機物分子が吸着しないように、蒸発皿36の温度より高くなされている。通常20℃～30℃高くなされている。例えば、原料がAlq3であり、壁面や吹き出し板の構成材料がカーボンであれば、原料の分解・解離温度が422℃であるから蒸発皿36の温度370℃～390℃、外周部(壁面や吹き出し板)の温度400℃～410℃といったようにである。

[0089] 蒸発した有機物分子は、有機物分子吹き出し装置35(図26)内部に閉じ込められる。図31に示すように、基板61に対向する有機物分子吹き出し板63は、多孔質材料、あるいはシャワープレート構造になされている。もちろん素材は、有機物分子の分解・解離温度の高い材料になされている。蒸発皿36(図26)の熱容量は小さく構成し、例えば温度を270℃～300℃(有機物分子を蒸発させない状態)と370℃～390℃(有機物分子を蒸発させる状態)との間で短時間に変化できるようになされている。外周部の温度は一定に保たれている。非成膜時には、図26に示される蒸発皿36の温度を非蒸発状態にし、バルブ11, 12は閉状態、バルブ15は開になされて、チャンバ31の上部から流れ込むArまたはN₂等のガス流量Fch(cc/min)によりチャンバ内圧力は1～10Torrの粘性流域に保つ。成膜時には、蒸発皿温度を有機物蒸発状態(高い温度)にし、バルブ15閉、バルブ11, 12は開にしてバルブ20を閉にして、Fchをゼロにすると共に、バルブ19を開にして有機物分子吹き出し装置35の内に100cc/min～1L/min程度の不活性ガスを供給し、吹き出し板(多孔質板またはシャワープレート)34を流通して、基板32に向かってガスを吹き出す。

[0090] 吹き出すガスの中には、蒸発した有機物分子が含有されており、室温近辺の温度に制御されている基板表面に有機物分子は吸着する。基板が大面積である場合には、正確にガスのフローパターンを形成するために、質量数40のArよりも質量の重いガスが望ましい。質量数80のKrや質量数131のXe、特にクリプトンが好ましい。もちろん、ArとKrまたはArとXeそれぞれの混合ガスであってもよい。有機物分子吹き出し用ガスは、有機物分子吹き出し装置35内に流れ込む前に、加熱装置によって

蒸発皿36と同じ温度に昇温されている。蒸発皿36の温度変動を引き起こさないためである。有機膜成膜時のチャンバ31内の圧力は、数mTorrから0.1mTorr以下程度の遷移流域に設定されている。ガス分子の平均自由行程が数mmから数10cmの範囲である。

- [0091] 基板表面に所定の膜厚の有機膜が成膜された段階で、有機物分子吹き出し用ガスを止め、蒸発皿の温度を非成膜状態の温度にまで低下させる。成膜が終了すると共に、バルブ11, 12を閉にし、バルブ15を開にして、バルブ20を開けてAr, N₂等のガスを流し、チャンバ内圧力を1~10Torr程度にする。有機物分子吹き出し装置内とチャンバの圧力バランスを取るため、有機物分子吹き出し装置内に少量のガスを流すことも有効である。
- [0092] 一般的な基板搬送システムでは、素子が形成される面である基板表面が上向きとなって搬送される。基板表面が上向きで平流し水平搬送される大面積基板を、図26のように下向きに回転させるのには複雑なシステムが必要となる。基板表面が上向きまたは基板を垂直に立てるのであれば、そのシステムは比較的簡易である。
- [0093] 図32に基板65が上方向を向いてステージ64の上に配置され吹き出し板66に対向している場合の構造を示す。また、図33に略々垂直に立てられた基板71がステージ72上に配置され吹き出し板73に対向し、吹き出し板73の裏側に蒸発皿74を配備する構造で、有機膜成膜を行う成膜装置の断面図を示す。どちらの場合も基板表面の向きが異なることを除いては、図26の基板が下向きの装置と同様の構成、作用効果を得ることができるので、その詳細な説明は省略する。
- [0094] また、上述のように一色の有機EL層であっても、複数の層を成膜することが必要である。このような複数の層を連続的に成膜するには、同一のチャンバ(減圧容器)の内部に図26に示すような有機物吹き出し装置を複数個、横に整列させて並べて配置し、その上(図32の場合はその下、図33の場合はその横)を基板が整列方向に平行に移動できるようにしておく。そして第1の有機物吹き出し装置の上(または下もしくは横)に基板を停止させて第1の有機物吹き出し装置から第1の有機物ガスを吹き出させて基板上に第1の有機物の層を成膜し、次いで基板を第1の有機物吹き出し装置の隣に位置する第2の有機物吹き出し装置の上(または下もしくは横)まで自動搬送し

て停止させ第2の有機物吹き出し装置から第2の有機物ガスを吹き出させて基板上の第1の有機物層の上に第2の有機物の層を成膜する。以下同様に行うことで、複数の有機物層を連続的に同一チャンバ内で形成することができる。

実施例 2

- [0095] 分子量が数100から1000程度とある程度の重さを持つ有機物分子を、XeまたはKrといった重いベースガスに含有させて基板に照射すれば、ガス流は正確に基板表面に到達するためより好ましい。室温近辺で固体となる有機物分子は基板表面に吸着し、XeガスまたはKrガスだけが排気ポンプで外部に排出される。XeまたはKrは、通常産業用に使われるArまたはN₂に比べて、圧倒的に高価なガスである。XeまたはKrの回収循環システムを粗引きポンプの後に設置することが望ましい。
- [0096] 図34にXeガスまたはKrガスを回収・循環させるシステムを示す。図34には、チャンバ75とバルブを介して接続するターボ分子ポンプ77が粗引きポンプ78と接続し、ターボ分子ポンプ77及び粗引きポンプ78がArまたはN₂を受けて回収装置79へ排気することでXeガスまたはKrガスを回収している。
- [0097] XeガスまたはKrガスの回収効率を99.99%以上、または99.9%以上とそれぞれするためには、ターボ分子ポンプ77、粗引きポンプ78のパージガスをXeガスまたはKrガスの流量と同程度以下にしなければならない。当然ポンプの軸受け等に使われるグリースからの蒸発成分が混入しないようになされていなければならない。
- [0098] 図35はKr、また、図36はXe、それぞれの循環供給装置の構成を示す図である。図35には、補充用Krボンベ81、低压原料タンク82、ダイヤフラム式圧縮機83、高压原料タンク84、GL1(Kr吸着筒)85、GL1製品タンク86、GL2(N₂吸着筒)87、及びGL2製品タンク88が含まれる。同様に、図36には、補充用Xeボンベ81A、低压原料タンク82A、ダイヤフラム式圧縮機83A、高压原料タンク84A、GL1(Xe吸着筒)85A、GL1製品タンク86A、GL2(N₂吸着筒)87A、及びGL2製品タンク88Aが含まれる。
- [0099] また、図37はArとKr、また、図38はArとXe、それぞれの混合ガスに対する循環供給装置の構成を示す図である。図37には、補充用Krボンベ91、Arバッファタンク92、低压原料タンク93、ダイヤフラム式圧縮機94、高压原料タンク95、GL1-1(Kr吸着

筒) 96、GL1-2 (Kr吸着筒) 97、「Kr+Ar」バッファタンク98、及び「Kr+Ar」製品タンク99が含まれる。同様に、図38には、補充用Xeボンベ91A、Arバッファタンク92A、低圧原料タンク93A、ダイヤフラム式圧縮機94A、高圧原料タンク95A、GL1-1 (Xe吸着筒) 96A、GL1-2 (Xe吸着筒) 97A、「Xe+Ar」バッファタンク98A、及び「Xe+Ar」製品タンク99Aが含まれる。

- [0100] いずれも希ガス成分あるいは窒素などの不純物を吸着するための吸着剤を吸着筒内に持ち、吸着筒内の圧力を変化させて吸着・脱離を繰り返すことによりXeあるいはKrを分離・精製する。

実施例 3

- [0101] 有機EL薄膜の有機物汚染を取り除くことで、有機EL素子の寿命および輝度特性を向上することができるが、洗浄後、ガラス基板を成膜装置に搬送する際に基板表面に有機物汚染を与えない搬送装置を用いることによりさらに寿命、輝度特性を向上できた。このようなガラス基板の搬送には、図39に例示される多孔質セラミックを用いたクリーンドライエアによる気体浮上搬送により基板を上向きあるいは下向きにして搬送することがもっとも望ましい。実施例1で例示したように、成膜装置内における基板表面(成膜材料を堆積する面)が上向きの場合には、気体浮上搬送時の基板面は上向き、成膜装置内における基板表面が下向きの場合には、気体浮上搬送時の基板面は下向き、成膜装置内における基板が略々垂直に立てられた状態の場合、気体浮上搬送時では、基板面は上向き乃至は下向きが好適である。
- [0102] 図39A及び図39Bはクリーンドライエアを用いた気体浮上搬送システムを用いて成膜装置に基板を搬送する例を示したものである。図39A及び図39Bには、ケーシング111、軟X線除電装置112、軟X線113、駆動用コロ114、ガラス基板115、及び浮上用セラミック116が含まれる。
- [0103] 基板は水分も有機物も含まないクリーンドライエア雰囲気下で浮上搬送されるから、基板の最表面に水分や有機物がまったく吸着しないため超高品質成膜が可能なだけでなく、多孔質セラミックスを使った気体浮上搬送では静電気をまったく帯びないので、素子または素子周辺部での絶縁破壊、断線といった問題を軽減でき、製造歩留まりの工場、製造コストの低減が可能である。

実施例 4

- [0104] 本発明の実施例4における成膜装置について図40を用いて説明する。図40は本実施例4の蒸着装置の一例を示す断面図であり、成膜処理を行う処理室125を構成する減圧容器と、減圧容器との間仕切りを行いまた処理室125の気密を保つゲート弁124を介して処理室125に接続され、基板131の出し入れを行う基板導入室123と、基板導入室123に接続された基板導入扉121と、減圧容器において基板131を保持する基板ホルダー132と、減圧容器および基板導入室123のそれぞれにポンプゲート弁126を介して接続された1次ポンプ127と、1次ポンプ127の排気側に接続された2次ポンプ130と、1次ポンプ127と2次ポンプ130との間に位置し、2次ポンプ130からの不純物の逆拡散を抑制するポンプパージガス導入機構128、129と、減圧容器に接続された成膜材料134もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給手段135とにより主要構成され、更に、該減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板131を設置する基板設置手段と、該基板131に対向して設置され該成膜材料供給手段135から供給された成膜材料134もしくは成膜材料前駆体を基板表面に向けて放出する成膜材料放出手段と、各部位の接続部に存在し外部との気密を保つガスケット122とからなる。
- [0105] このうち、本実施例における成膜装置では、基板導入扉121と基板導入室123との間および蒸着源室とシャッター機構間に存在するガスケット122はパーフロロエラストマー製とし、それ以外のガスケットはCu製とした。このようにすることで、有機物を含むガスケットを必要最小限とすることができ、かつ、有機物を含むガスケットも有機物放出が格段に小さい材料を用いているため、基板上に成膜される有機物薄膜中に、ガスケットから放出された不純物の取り込みを抑制することができる。また、蒸着源容器は Al_2O_3 製とし、研磨処理により内面を略平坦な状態としたため、触媒性がほとんど無く、蒸着源容器内部での蒸着材料の熱分解を抑制することができた。
- [0106] 本蒸着装置を用いて、有機EL層を形成し有機EL素子特性を計測した結果、同じ電流における輝度が、従来(一般的なフッ素ゴム製ガスケットおよび一般的な蒸着源容器)を用いた場合に比べ30%向上し、輝度半減寿命が2倍の10000時間となった。ガスケットからの有機物放出を抑制し、蒸着源容器における蒸着材料の分解を抑

制したため、不純物が有機EL層に取り込まれることが抑制される。このため、輝度および寿命を向上することができた。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明によれば、蒸発した成膜材料が輸送ガスの流れによって基板表面に到達するため、ガスの流れによって成膜条件を制御することができ、均一な薄膜を大面積の基板に堆積することができる。本発明の成膜装置は、成膜材料の特性に悪影響を与える有機物汚染物質・材料分解解離物の発生を徹底的に排除したため、高品質な薄膜を堆積することができる。本発明の成膜装置および成膜方法を有機EL素子の形成に利用することで輝度の高く、寿命の長い高品質な有機EL表示装置を得ることができる。本発明の成膜装置および成膜方法は、有機ELの分野に限らずその他のフラットパネルディスプレイ装置、半導体装置、その他電子装置一般において、原料を気化させて成膜するすべての分野に適用して効果がある。

請求の範囲

- [1] 減圧容器と、該減圧容器に直接または間接に接続された減圧機構と、前記減圧容器内または減圧容器外にあって前記減圧容器に直接または間接に接続された、成膜材料もしくは成膜材料前駆体を供給する成膜材料供給装置であって前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体を気化させる気化機構を少なくとも有する成膜材料供給装置と、前記減圧容器内に設置された、成膜材料を堆積させる基板を設置する基板設置部とを含み、前記気化機構のうち前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体と接する部分は放出ガスの少ない材料または触媒効果の少ない材料により構成されていることを特徴とする成膜装置。
- [2] 請求項1に記載の成膜装置において、気化した前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体を前記基板の表面まで輸送するガスを供給する輸送ガス供給機構を含むことを特徴とする成膜装置。
- [3] 請求項1に記載の成膜装置において、前記気化機構は前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体が気化する気化温度以上の第1の温度に前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体を加熱する加熱機構を含み、前記減圧容器内部の所定部分は前記気化温度を超える第2の温度に加熱されることを特徴とする成膜装置。
- [4] 請求項3に記載の成膜装置において、前記基板の温度を前記気化温度より低い第3の温度に維持するようにしたことを特徴とする成膜装置。
- [5] 請求項3に記載の成膜装置において、前記第1の温度および前記第2の温度は気化した前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体が分解する温度よりも低いことを特徴とする成膜装置。
- [6] 請求項3に記載の成膜装置において、前記第2の温度は前記第1の温度よりも高いことを特徴とする成膜装置。
- [7] 請求項3に記載の成膜装置において、前記第2の温度は前記第1の温度よりも20℃以上高いことを特徴とする成膜装置。
- [8] 請求項4に記載の成膜装置において、前記第3の温度は前記気化温度以下であることを特徴とする成膜装置。
- [9] 請求項8に記載の成膜装置において、前記成膜材料は有機EL用の材料であり、

前記第3の温度は100℃未満であることを特徴とする成膜装置。

- [10] 請求項3に記載の成膜装置において、前記所定部分は、気化した前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体原料が接触する部分であって、前記基板および前記基板保持部を除く部分であることを特徴とする成膜装置。
- [11] 請求項2に記載の成膜装置において、前記輸送ガス供給機構は、前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体を保持する容器内に前記輸送ガスを外部から導入する部分および前記基板に対向するように設置された複数の細孔を有するガス放出部を含み、前記ガスは、前記ガス放出部を流通して前記気化された前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体を前記基板の表面まで輸送することを特徴とする成膜装置。
- [12] 請求項2に記載の成膜装置において、前記輸送ガス供給機構は、前記輸送ガスを前記気化した前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体に接触させるように外部から供給する機構と、前記気化した前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体を含む輸送ガスを前記基板に向けて放出させる機構とを含むことを特徴とする成膜装置。
- [13] 請求項12に記載の成膜装置において、前記放出させる機構は、シャワープレートまたは多孔質材料からなる板を含むことを特徴とする成膜装置。
- [14] 請求項1に記載の成膜装置において、前記気化機構は、成膜実行時に前記成膜材料もしくは前記成膜材料前駆体を気化させ、成膜非実行時に気化を停止するようにされていることを特徴とする成膜装置。
- [15] 請求項1に記載の成膜装置において、前記減圧機構は、成膜実行時に前記減圧容器内を10mTorr乃至0.1mTorrの圧力に維持することを特徴とする成膜装置。
- [16] 請求項15に記載の成膜装置において、前記減圧手段は、成膜実行時に前記減圧容器内の気体の流れを分子流域とし成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内の気体の流れを中間流域または粘性流域とすることを特徴とする成膜装置。
- [17] 請求項12に記載の成膜装置において、前記ガスがキセノンガスであることを特徴とする成膜装置。
- [18] 請求項2に記載の成膜装置において、前記ガスが不活性ガスを主成分とすることを特徴とする成膜装置。

- [19] 請求項2に記載の成膜装置において、前記ガスが窒素、Xe、Kr、Ar、NeおよびHeの内の少なくとも一つを含むことを特徴とする成膜装置。
- [20] 請求項1に記載の成膜装置において、前記減圧機構はターボ分子ポンプと荒引ポンプとを含み、該ターボ分子ポンプと該荒引ポンプとの間には不活性ガスを供給する部分が設けられていることを特徴とする成膜装置。
- [21] 基板搬送装置が接続された成膜装置であって、前記基板搬送装置内空間には露点温度が -80°C 以下の空気が供給されていることを特徴とする成膜装置。
- [22] 請求項1に記載の成膜装置において、減圧容器の成膜時の圧力と非成膜時の圧力とはそれぞれ、分子流圧力領域と中間流圧力領域または粘性流圧力領域とであることを特徴とする成膜装置。
- [23] 請求項12の成膜装置を用いて形成された有機EL層を有する有機EL装置。
- [24] 請求項12の成膜装置を用いて成膜された所定材料の層を有する電子機器。
- [25] 減圧容器と、該減圧容器に接続された1次ポンプと、該1次ポンプの排気側に接続された2次ポンプと、該減圧容器にガスケットを介して接続された被処理物導入扉とを有し、少なくとも前記ガスケットは有機物放出の少ない材料で構成されていることを特徴とする減圧処理装置。
- [26] 請求項25に記載の減圧処理装置において、前記ガスケットは有機物を含むことを特徴とする減圧処理装置。
- [27] 請求項25に記載の減圧処理装置において、前記ガスケットは 80°C 以上の水に接触させる工程を経ていることを特徴とする減圧処理装置。
- [28] 請求項26に記載の減圧処理装置において、前記有機物の主成分はパーフロロエラストマーであることを特徴とする減圧処理装置。
- [29] 請求項25に記載の減圧処理装置において、前記ガスケットの他に前記減圧容器の気密を保つ複数のガスケットを有し、着脱頻度の少ない部位の気密を保つガスケットは金属であることを特徴とする減圧処理装置。
- [30] 請求項29に記載の減圧処理装置において、着脱頻度の多い部位の気密を保つガスケットは有機物を含むことを特徴とする減圧処理装置。
- [31] 請求項30に記載の減圧処理装置において、前記有機物を含むガスケットは 80°C

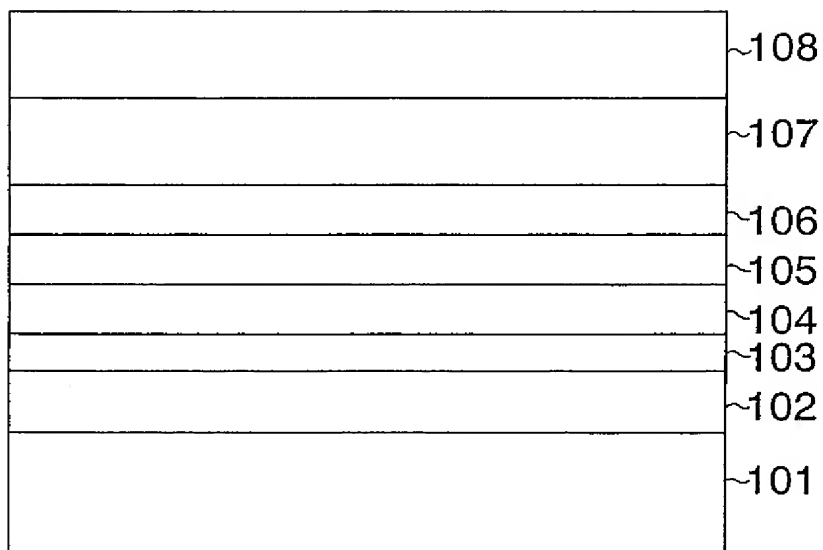
以上の水に接触させる工程を経ていることを特徴とする減圧処理装置。

- [32] 請求項30に記載の減圧処理装置において、前記有機物の主成分はパーフロエラストマーであることを特徴とする減圧処理装置。
- [33] 減圧容器内で基板上に所定材料の膜を堆積させる成膜方法において、前記所定材料の膜を形成するための原料を気化させる工程と、気化した前記原料を前記基板の表面までガスで輸送する工程とを含むことを特徴とする成膜方法。
- [34] 請求項33に記載の成膜方法において、前記気化工程は前記原料が気化する温度以上の第1の温度に前記原料を加熱する工程を含み、前記減圧容器内部の所定部分は前記原料が気化する温度を超える第2の温度に加熱されることを特徴とする成膜方法。
- [35] 請求項34に記載の成膜方法において、前記基板の温度を前記原料が気化する温度より低い第3の温度に維持することを特徴とする成膜方法。
- [36] 請求項34に記載の成膜方法において、前記第1の温度および前記第2の温度は気化した前記原料が分解する温度よりも低いことを特徴とする成膜方法。
- [37] 請求項36に記載の成膜方法において、前記第2の温度は前記第1の温度よりも高いことを特徴とする成膜方法。
- [38] 請求項36に記載の成膜方法において、前記第2の温度は前記第1の温度よりも20℃以上高いことを特徴とする成膜方法。
- [39] 請求項35に記載の成膜方法において、前記第3の温度は前記原料が気化する温度以下であることを特徴とする成膜方法。
- [40] 請求項35に記載の成膜方法において、前記所定材料は有機EL材料であり、前記第3の温度は100℃未満であることを特徴とする成膜方法。
- [41] 請求項34に記載の成膜方法において、前記所定部分は、前記気化した原料が接触する部分であって、前記基板を除く部分であることを特徴とする成膜方法。
- [42] 請求項33に記載の成膜方法において、前記原料は前記所定材料または前記所定材料の前駆体であることを特徴とする成膜方法。
- [43] 請求項33に記載の成膜方法において、前記原料を耐熱容器に載置して該耐熱容器をガス容器内に収容し、該ガス容器内に前記ガスを導入して気化した前記原料を

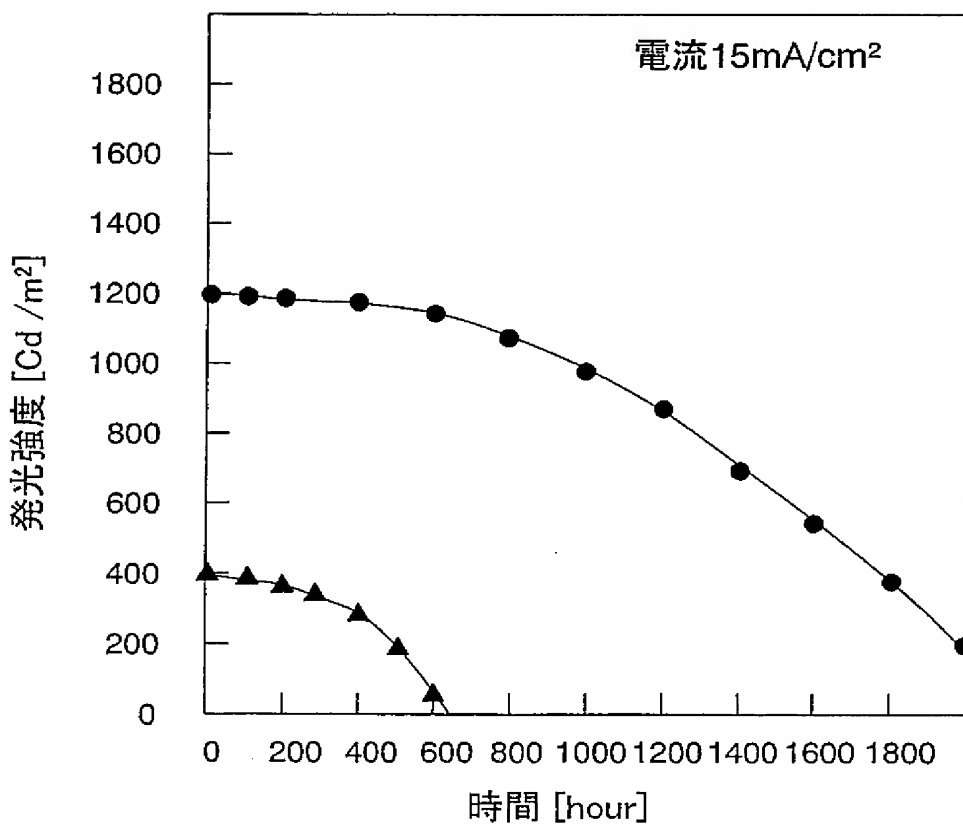
前記ガスで輸送するようにし、さらに前記基板に対向するように設置された複数の細孔を有するガス放出部を設けて、前記ガスを、前記気化された原料を輸送しつつ前記ガス放出部を経由して、前記基板の表面にまで達せしめることを特徴とする成膜方法。

- [44] 請求項33に記載の成膜方法において、成膜実行時に前記減圧容器内を10mTorr乃至0.1mTorrの圧力に維持し、成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内を1Torr以上の圧力で減圧維持することを特徴とする成膜方法。
- [45] 請求項33に記載の成膜方法において、成膜実行時に前記減圧容器内の気体の流れを分子流域とし、成膜非実行時の少なくとも一定期間に前記減圧容器内の気体の流れを中間流域または粘性流域とすることを特徴とする成膜方法。
- [46] 請求項33に記載の成膜方法において、前記ガスがキセノンガスであることを特徴とする成膜方法。
- [47] 請求項33に記載の成膜方法において、前記ガスが不活性ガスを主成分とすることを特徴とする成膜方法。
- [48] 請求項47に記載の成膜方法において、前記不活性ガスが窒素、Xe、Kr、Ar、NeおよびHeの内の少なくとも一つを含むことを特徴とする成膜方法。
- [49] 請求項33に記載の成膜方法において、前記所定材料が有機EL素子材料であることを特徴とする成膜方法。
- [50] 請求項33に記載の成膜方法を用いて有機EL素子材料を成膜する工程を含むことを特徴とする有機EL装置の製造方法。
- [51] 請求項33に記載の成膜方法を用いて所定材料の層を成膜する工程を含むことを特徴とする電子装置の製造方法。
- [52] 請求項33の成膜方法を用いて形成された有機EL層を有する有機EL装置。
- [53] 請求項33の成膜方法を用いて成膜された所定材料の層を有する電子装置。

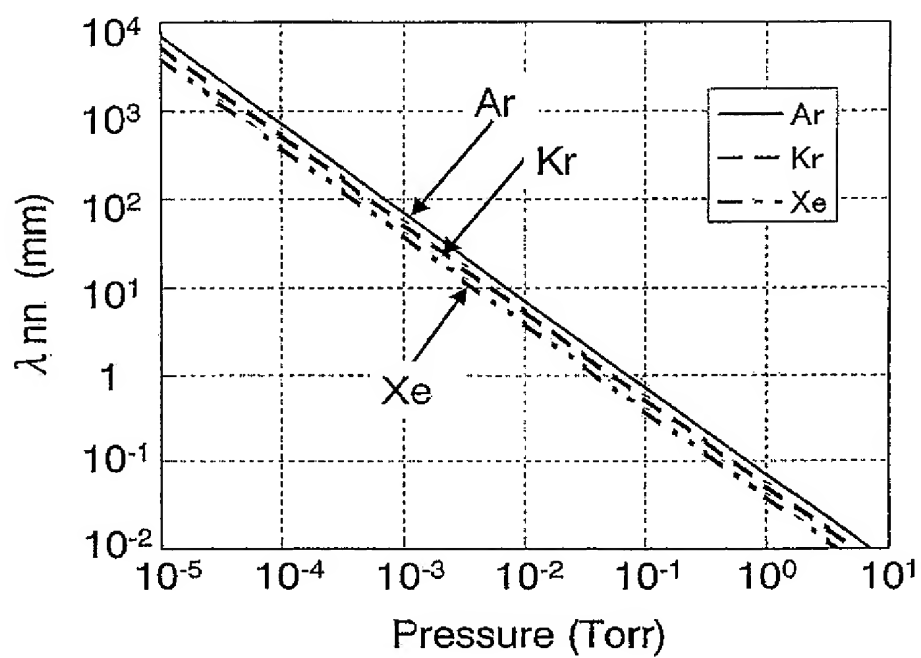
[図1]



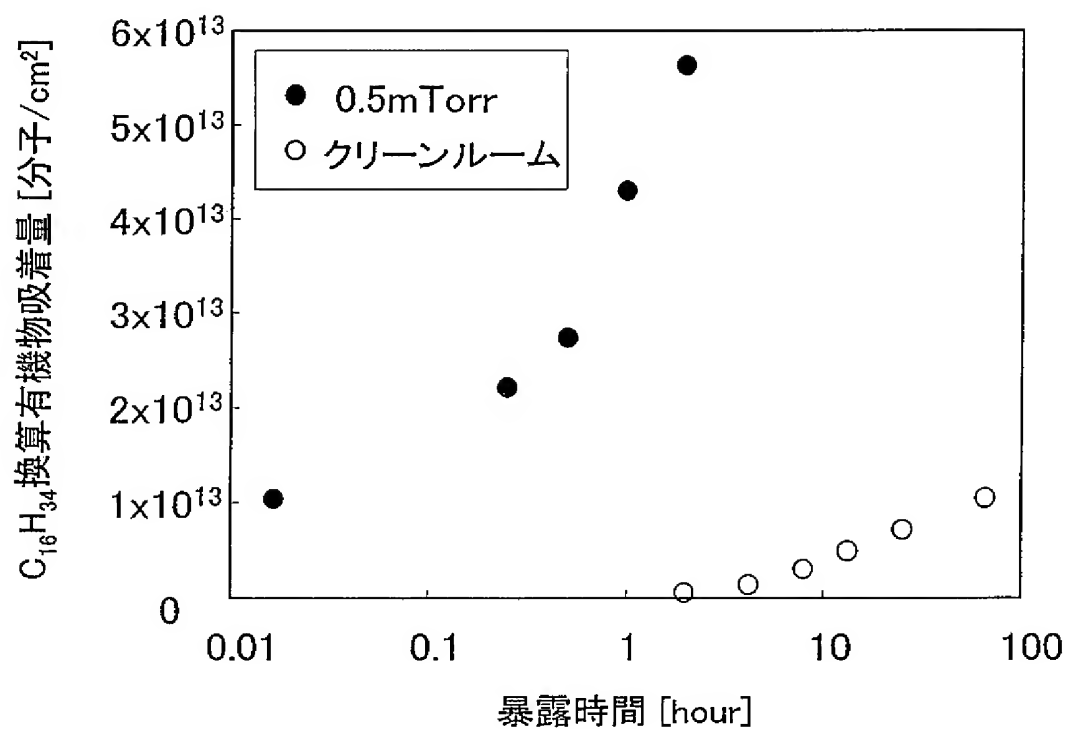
[図2]



[図3]

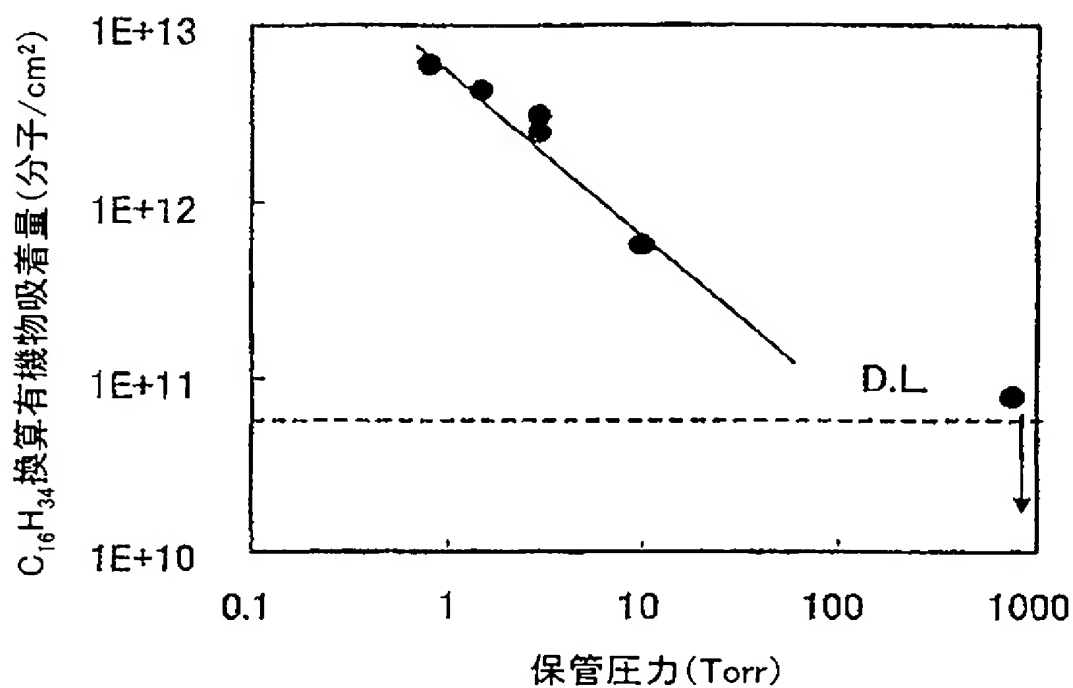


[図4]

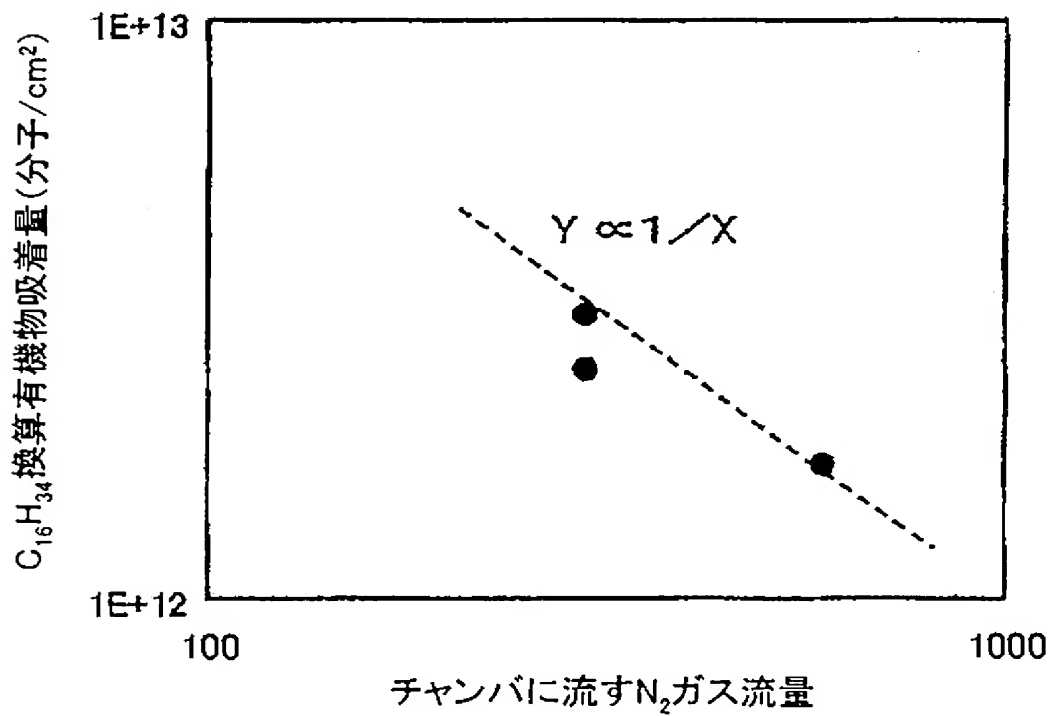


[図5]

(保管時間60分、室温)

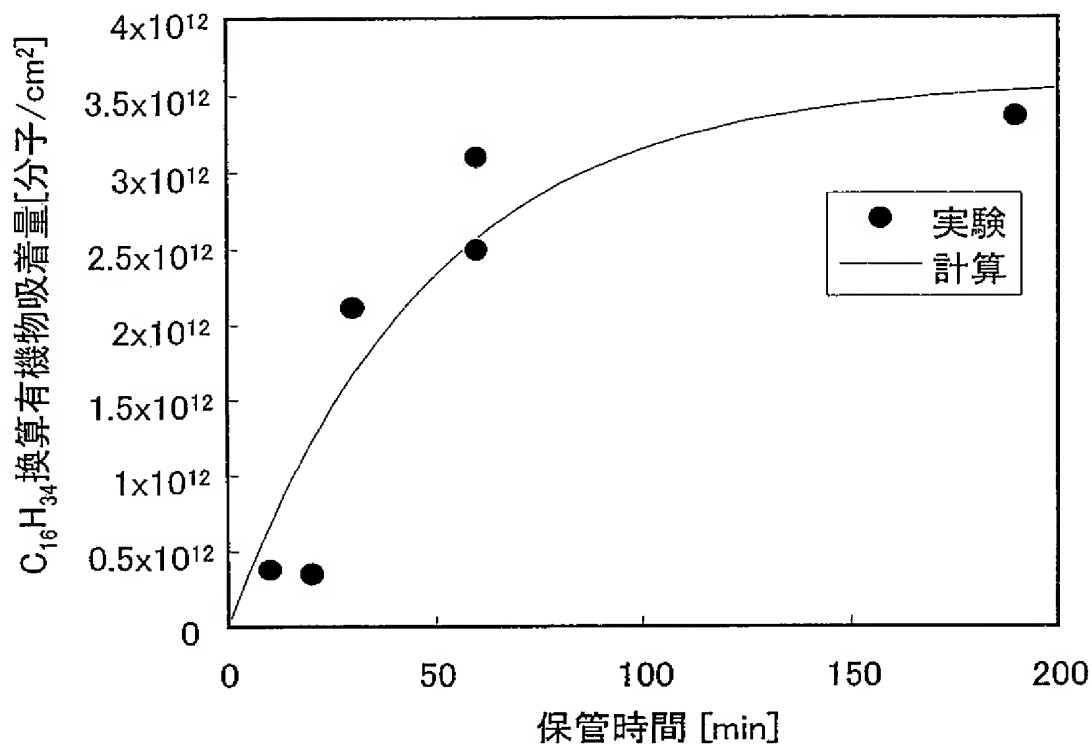


[図6]

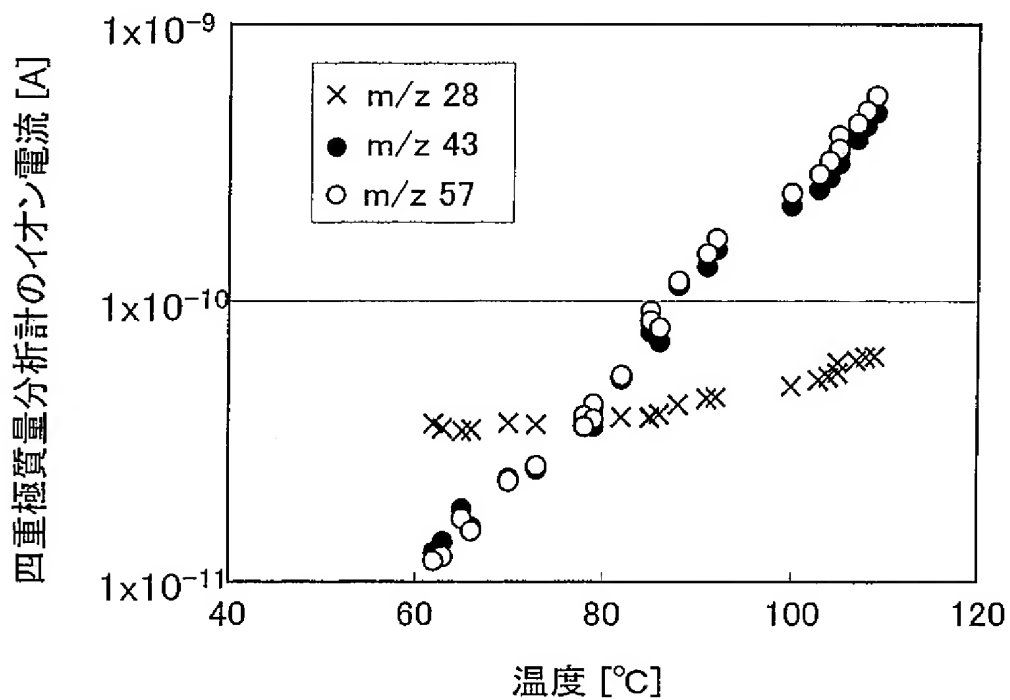


[図7]

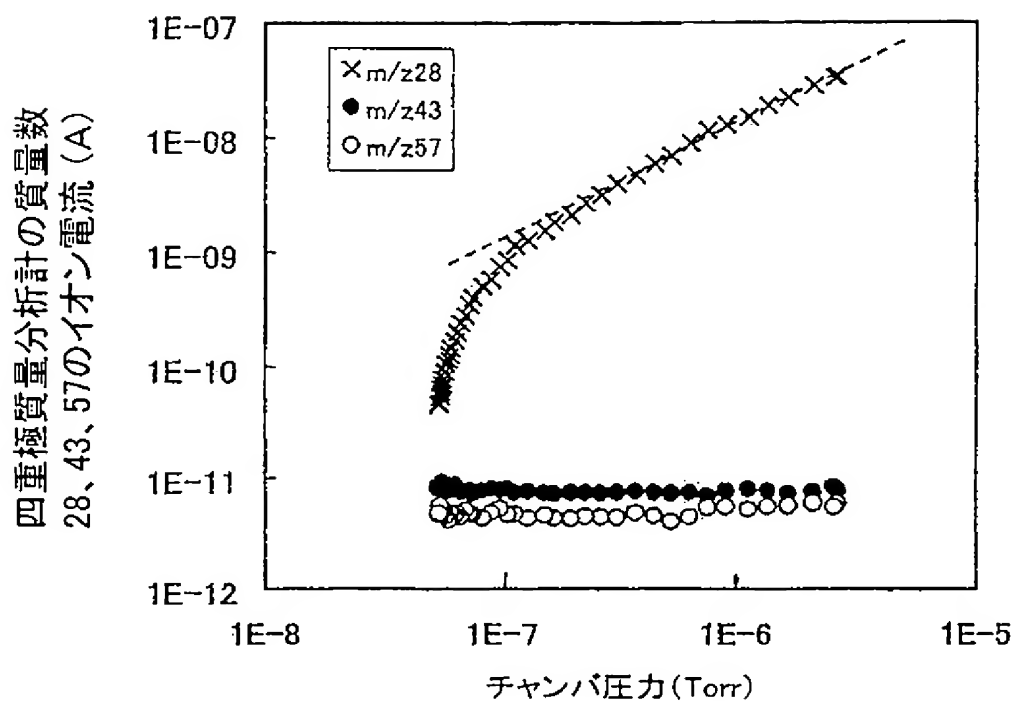
(ガス流量ゼロ) ●実験値 —計算値



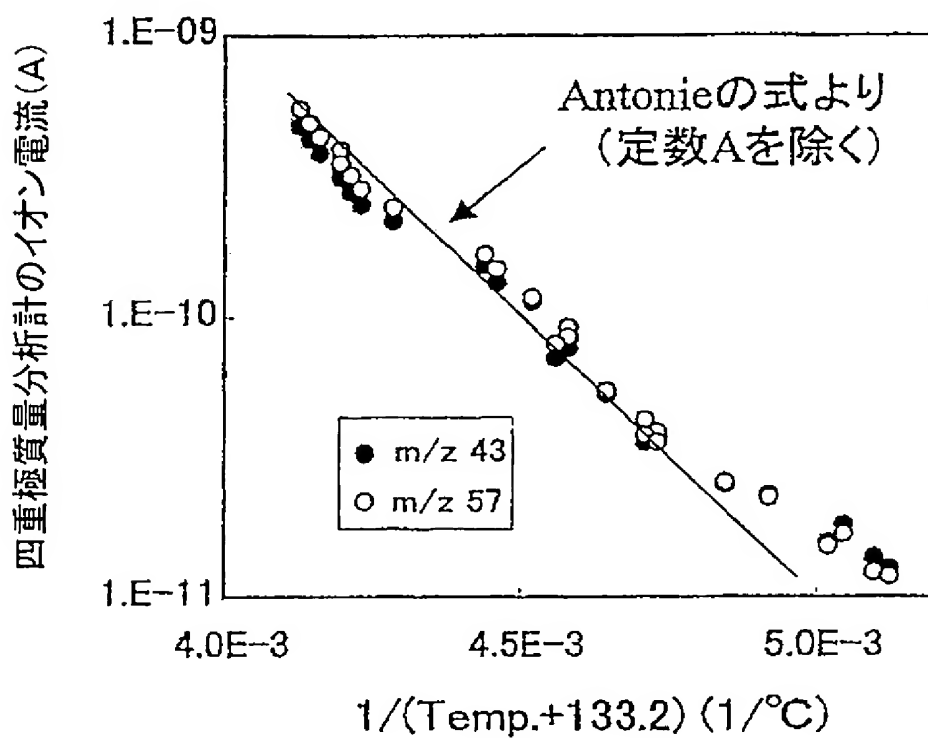
[図8]



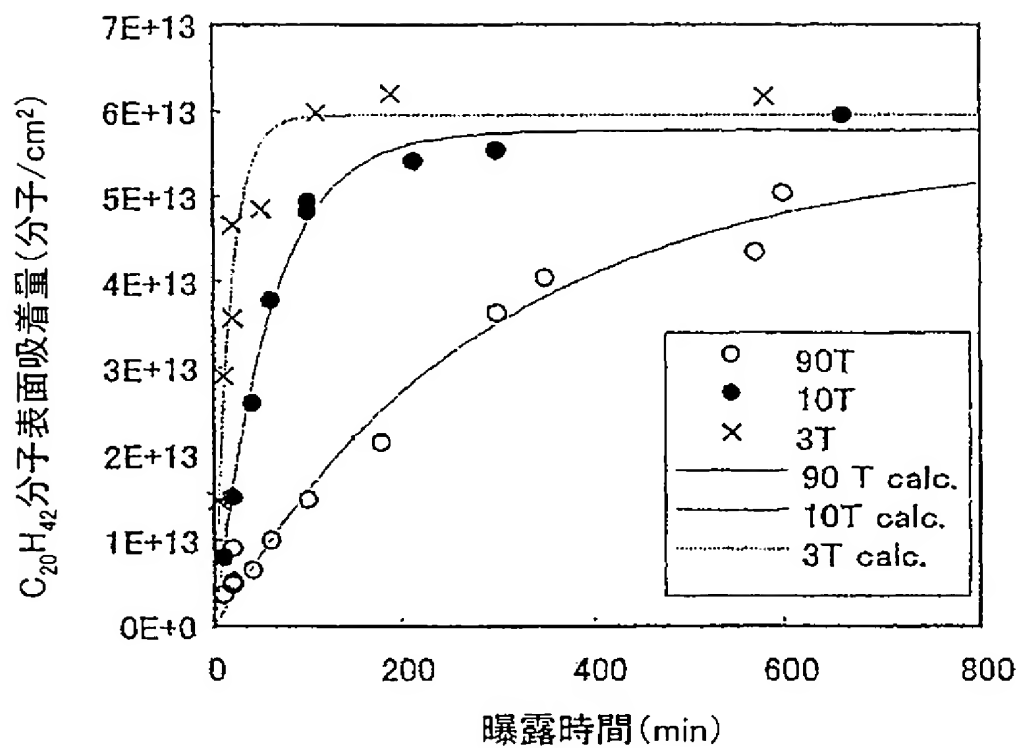
[図9]



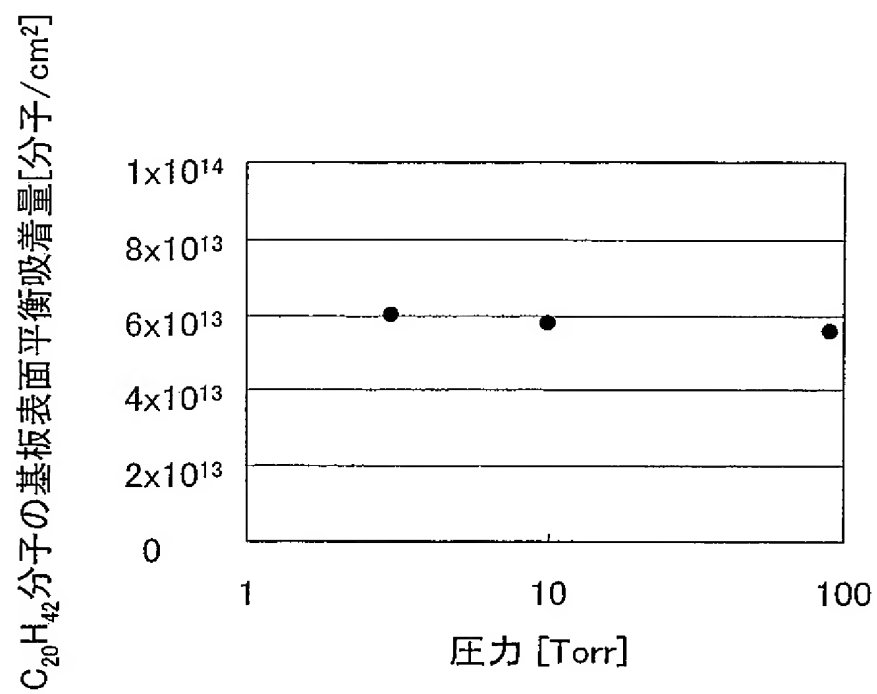
[図10]



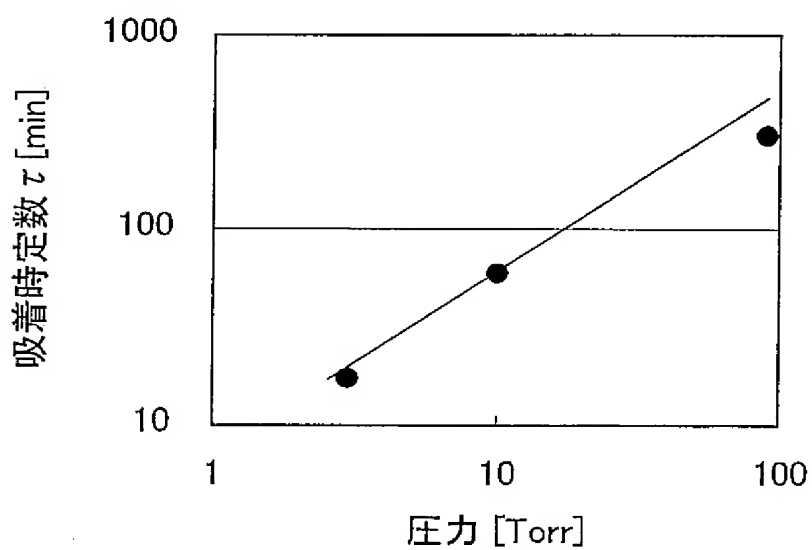
[図11]



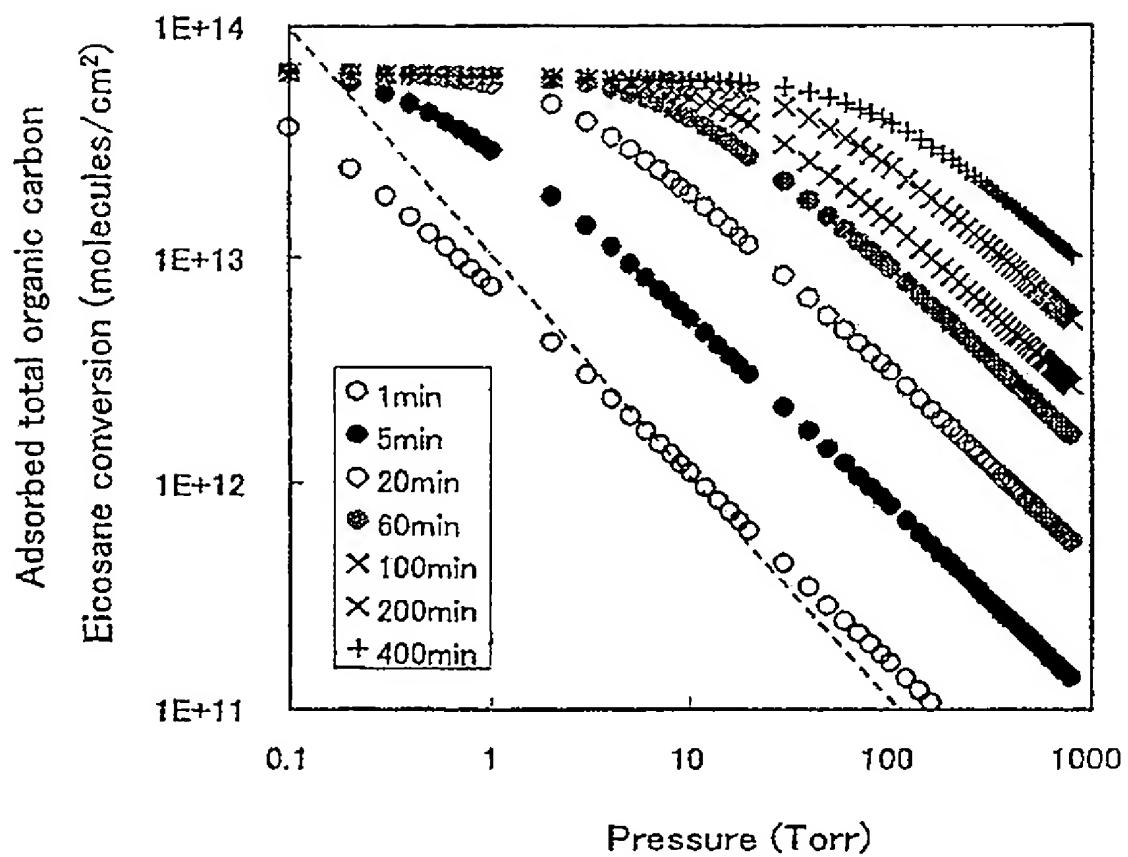
[図12A]



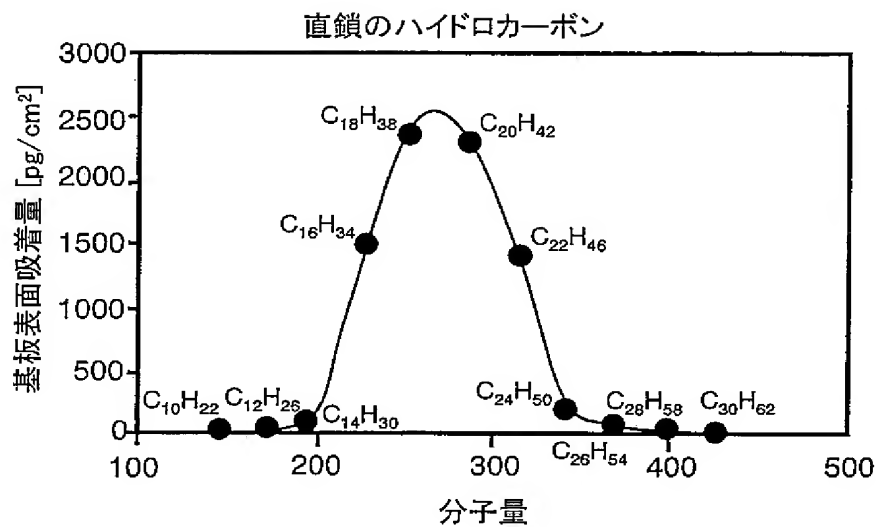
[図12B]



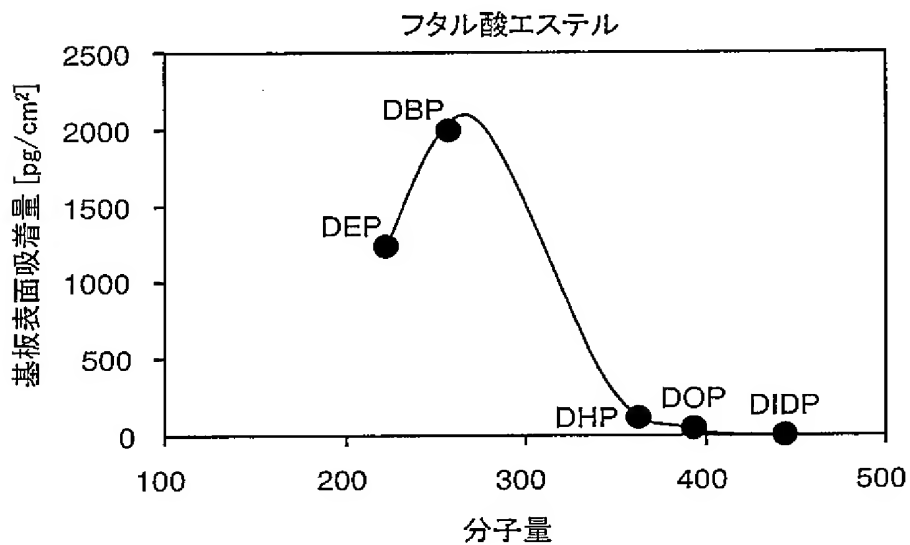
[図13]



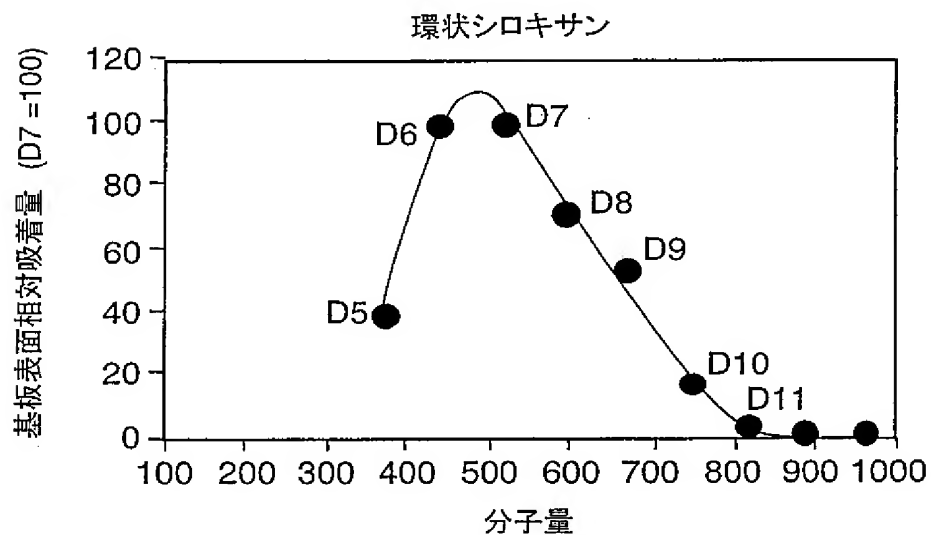
[図14A]



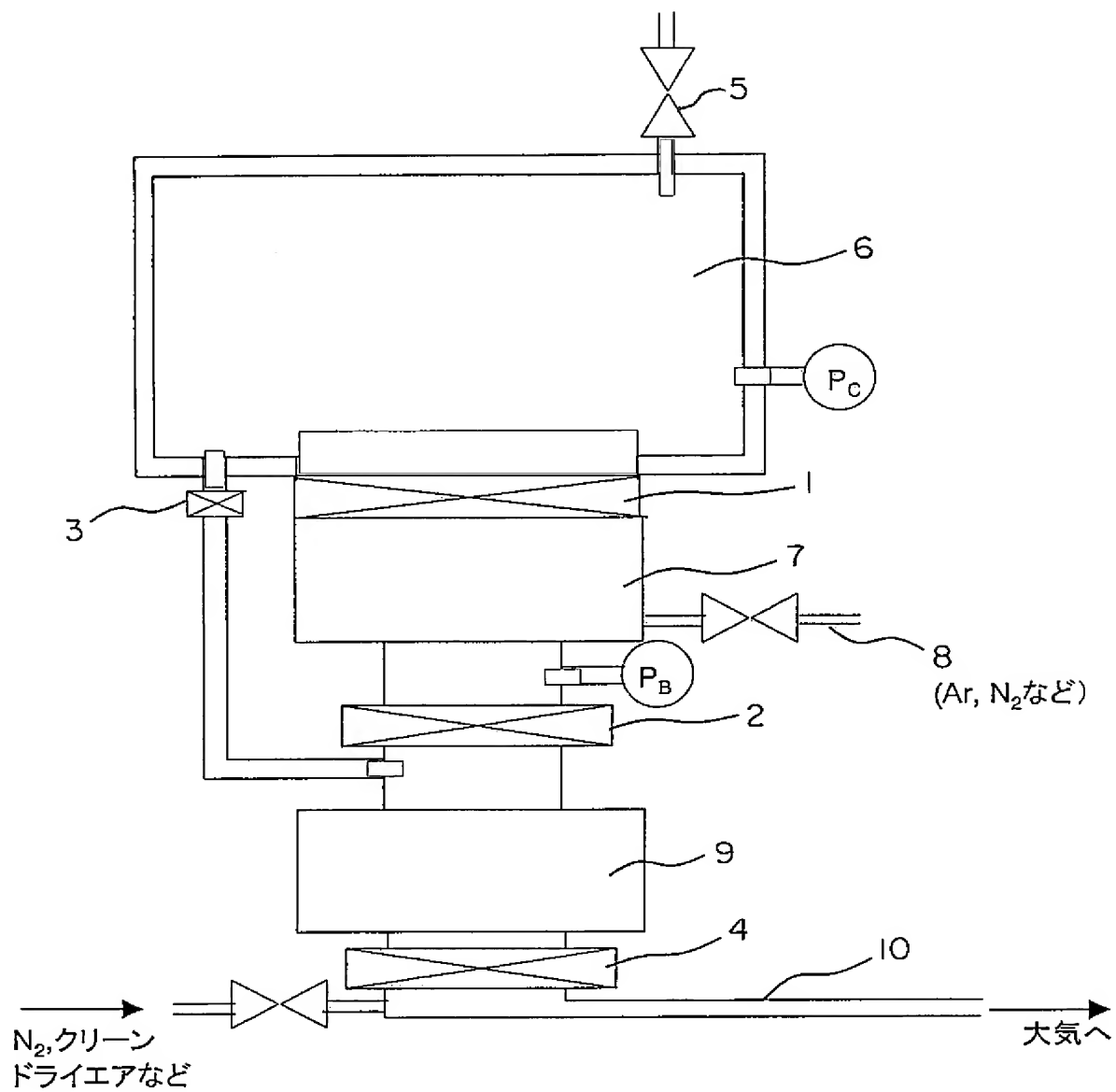
[図14B]



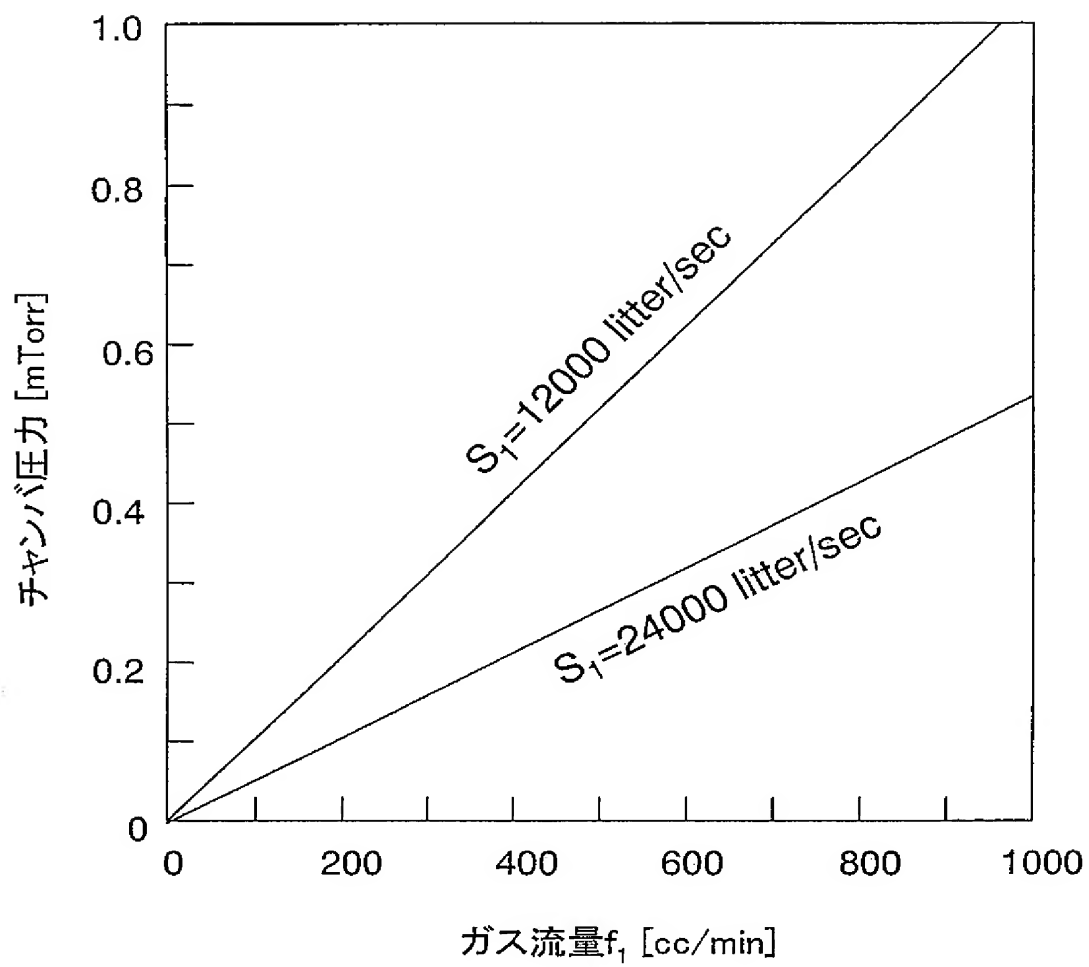
[図14C]



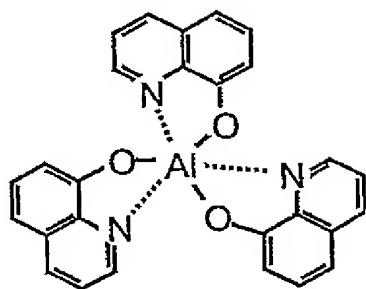
[図15]



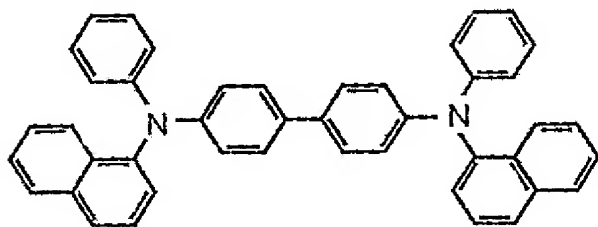
[図16]



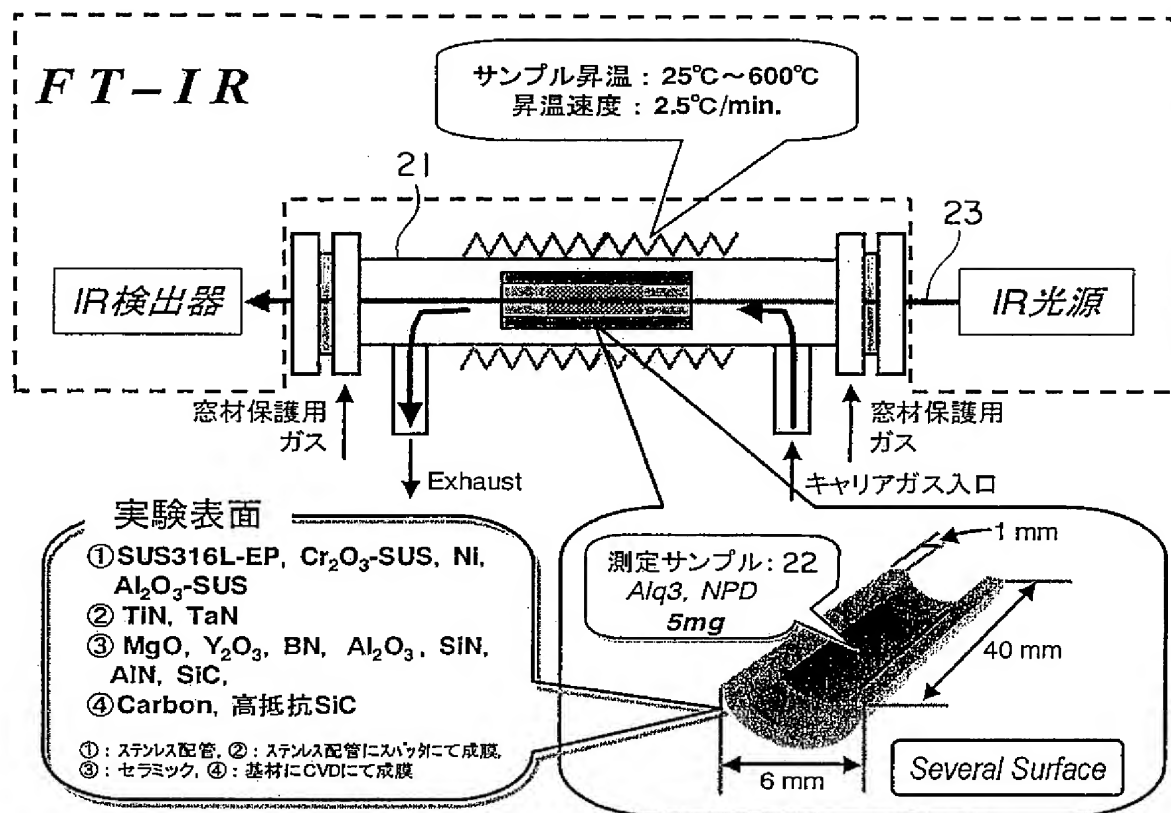
[図17A]

 $\text{Alq3} : \text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{AlN}_3\text{O}_3$ 

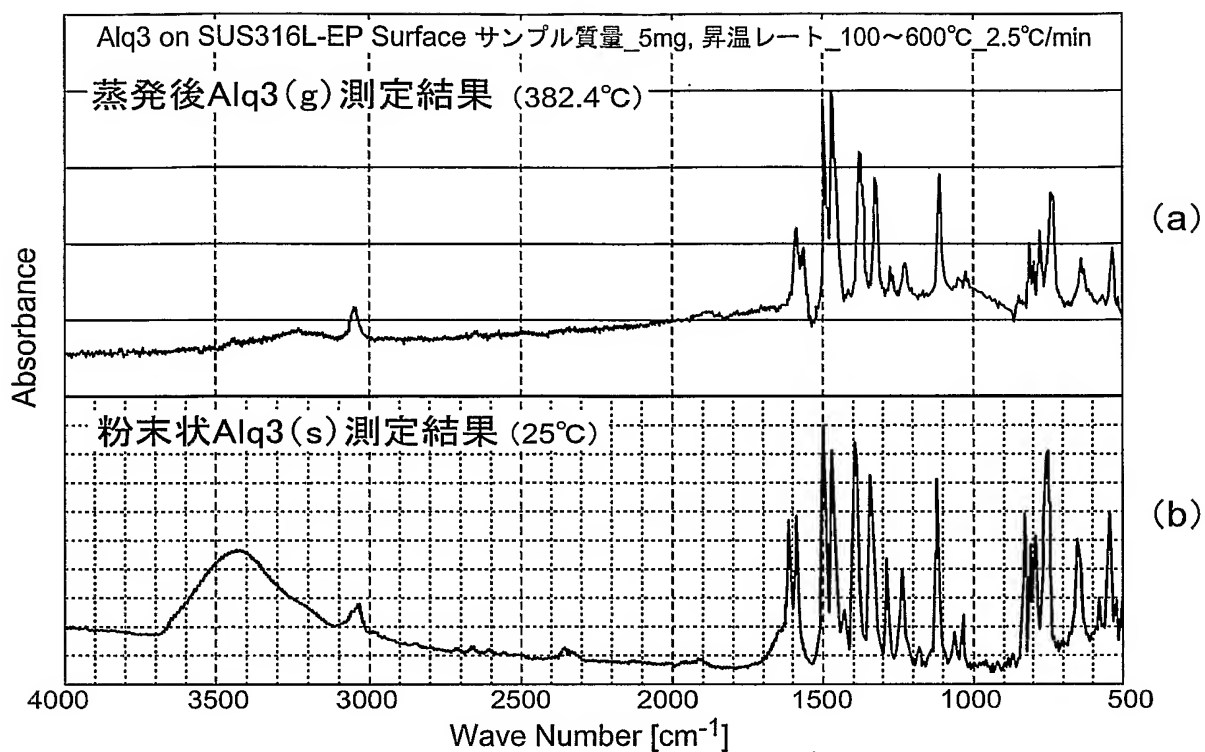
[図17B]

 $\text{NPD} : \text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2$ 

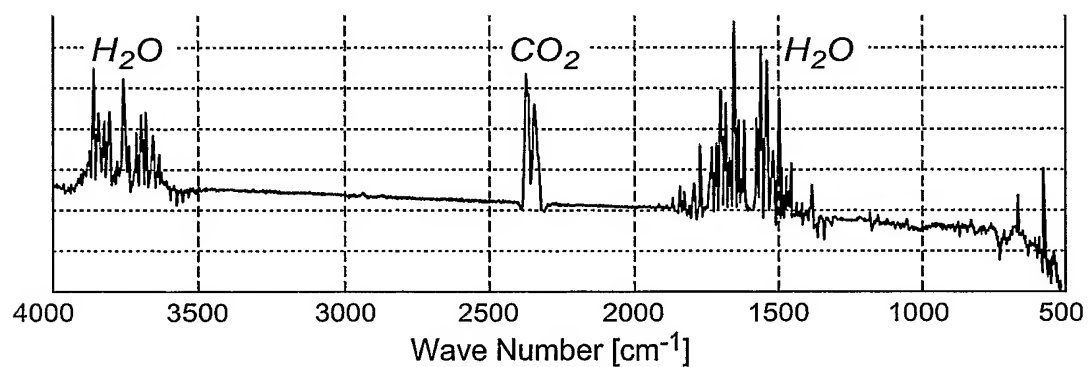
[図18]



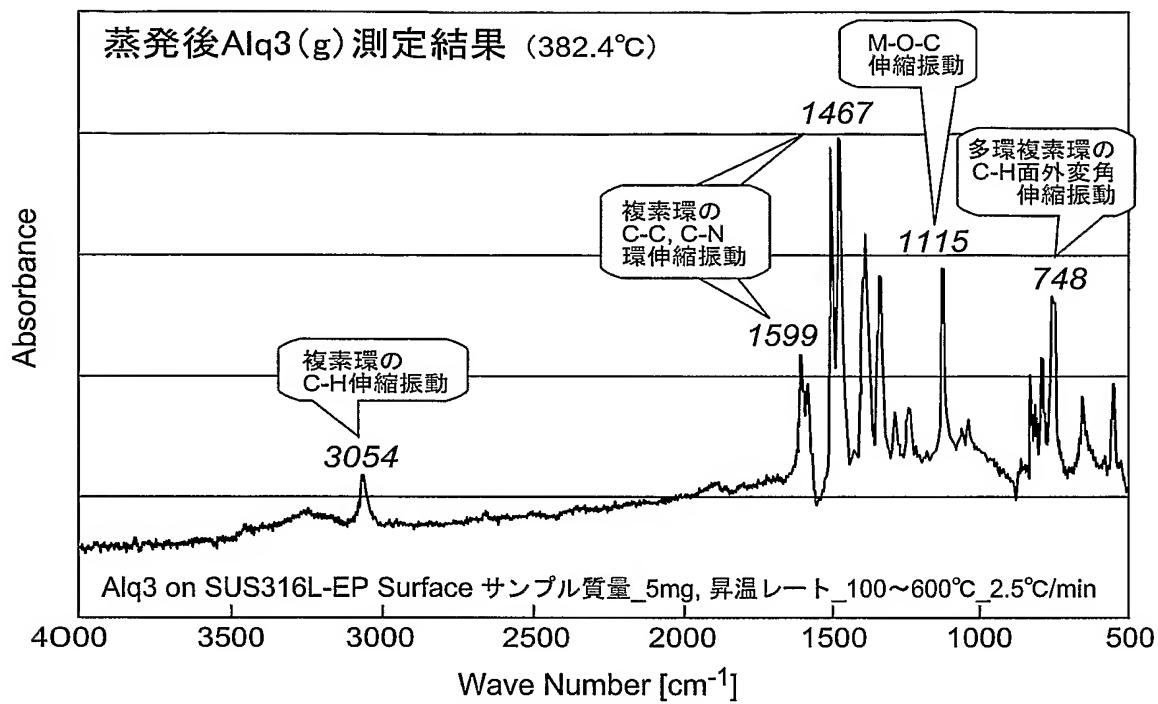
[図19]



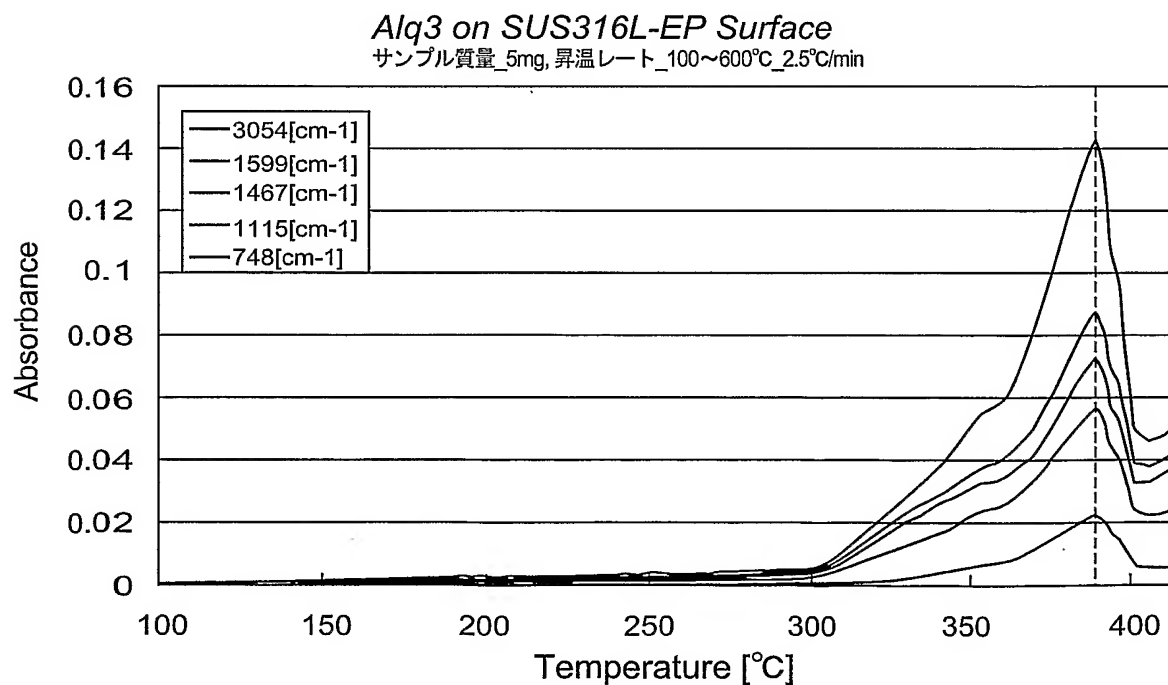
[図20]



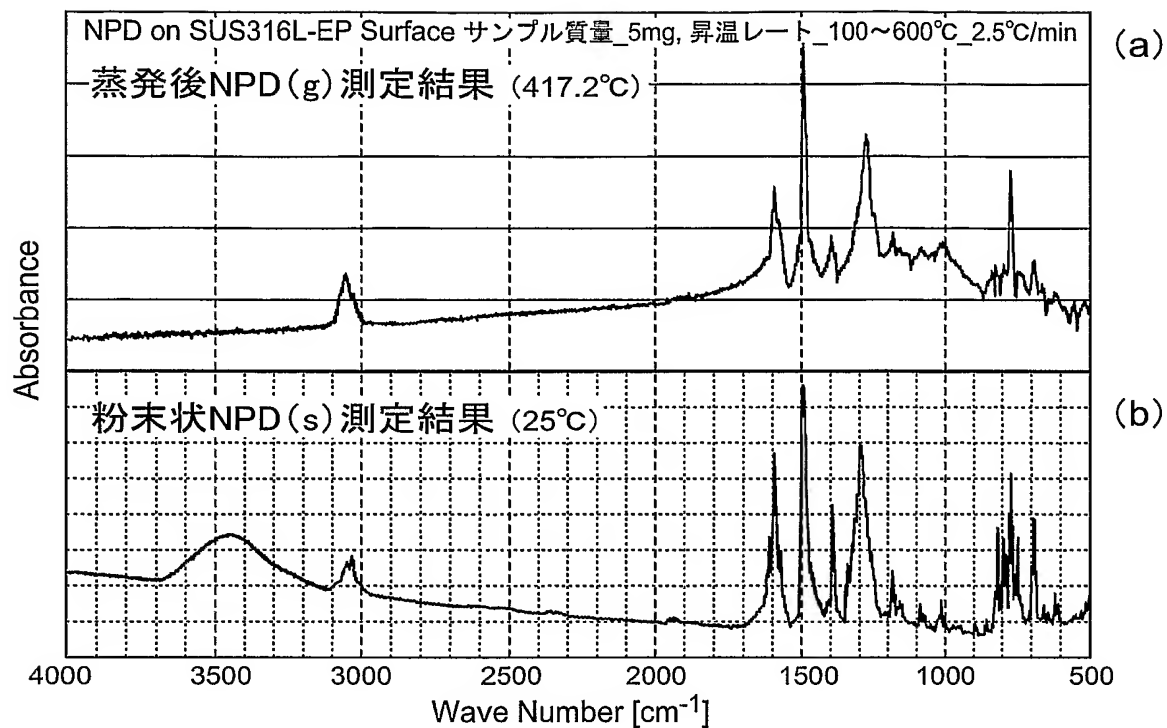
[図21]



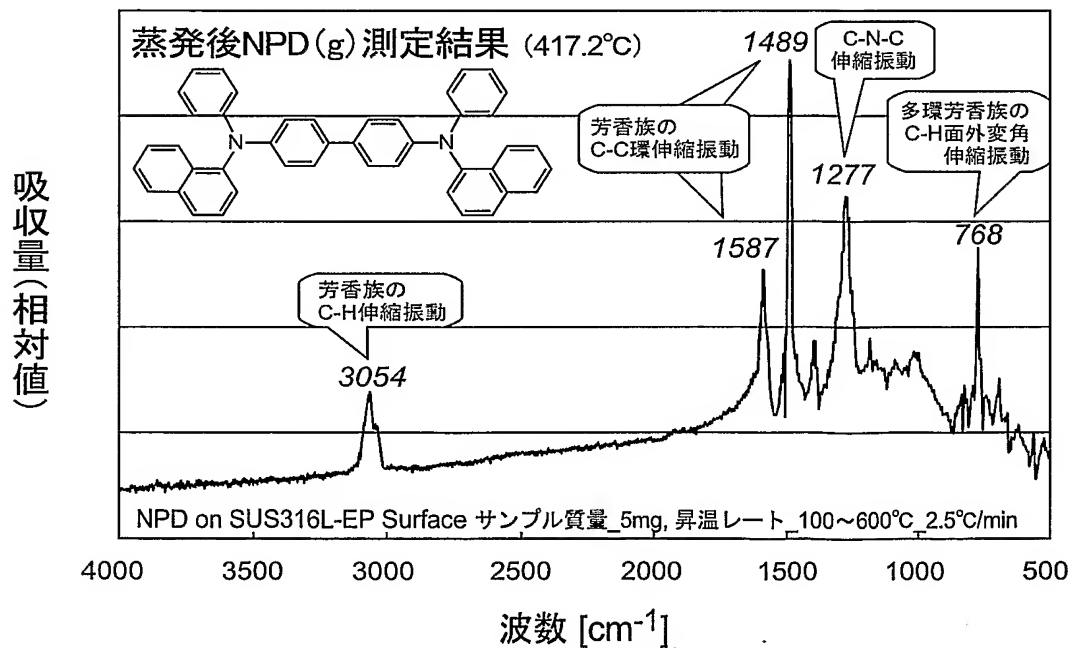
[図22]



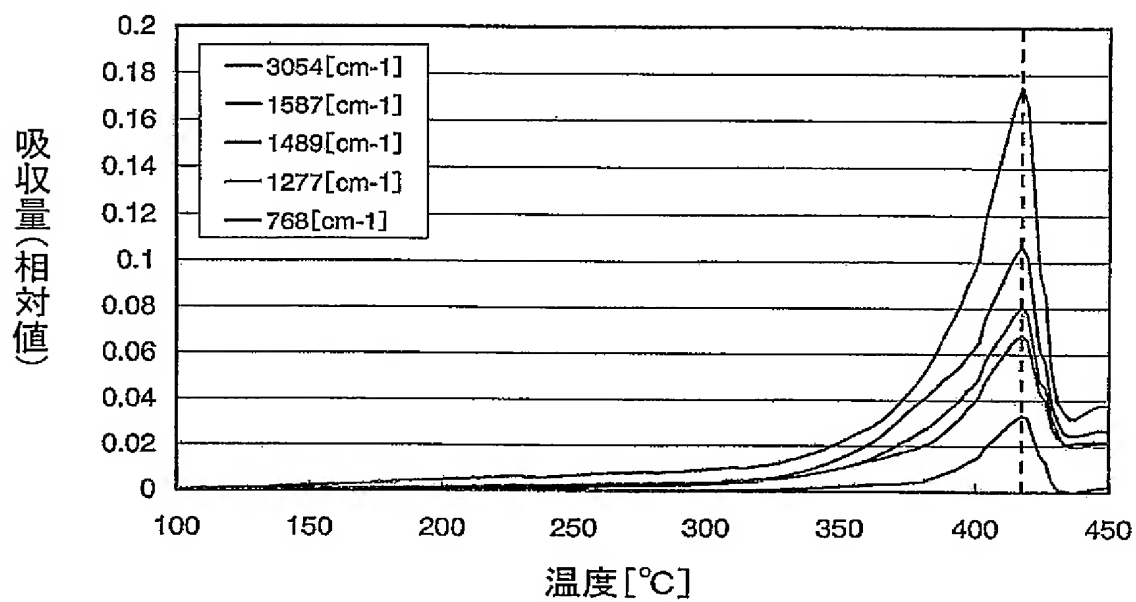
[図23]



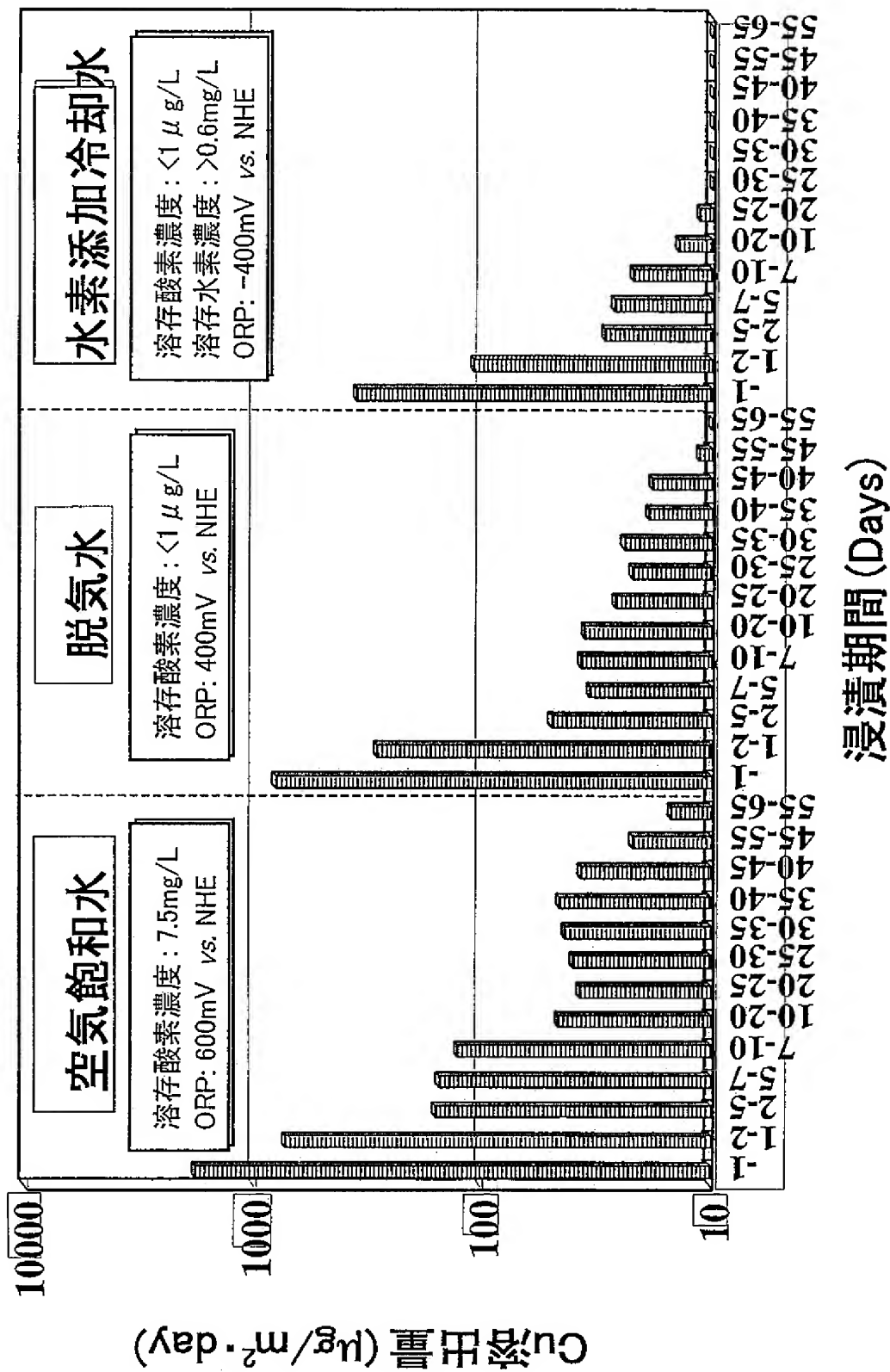
[図24]



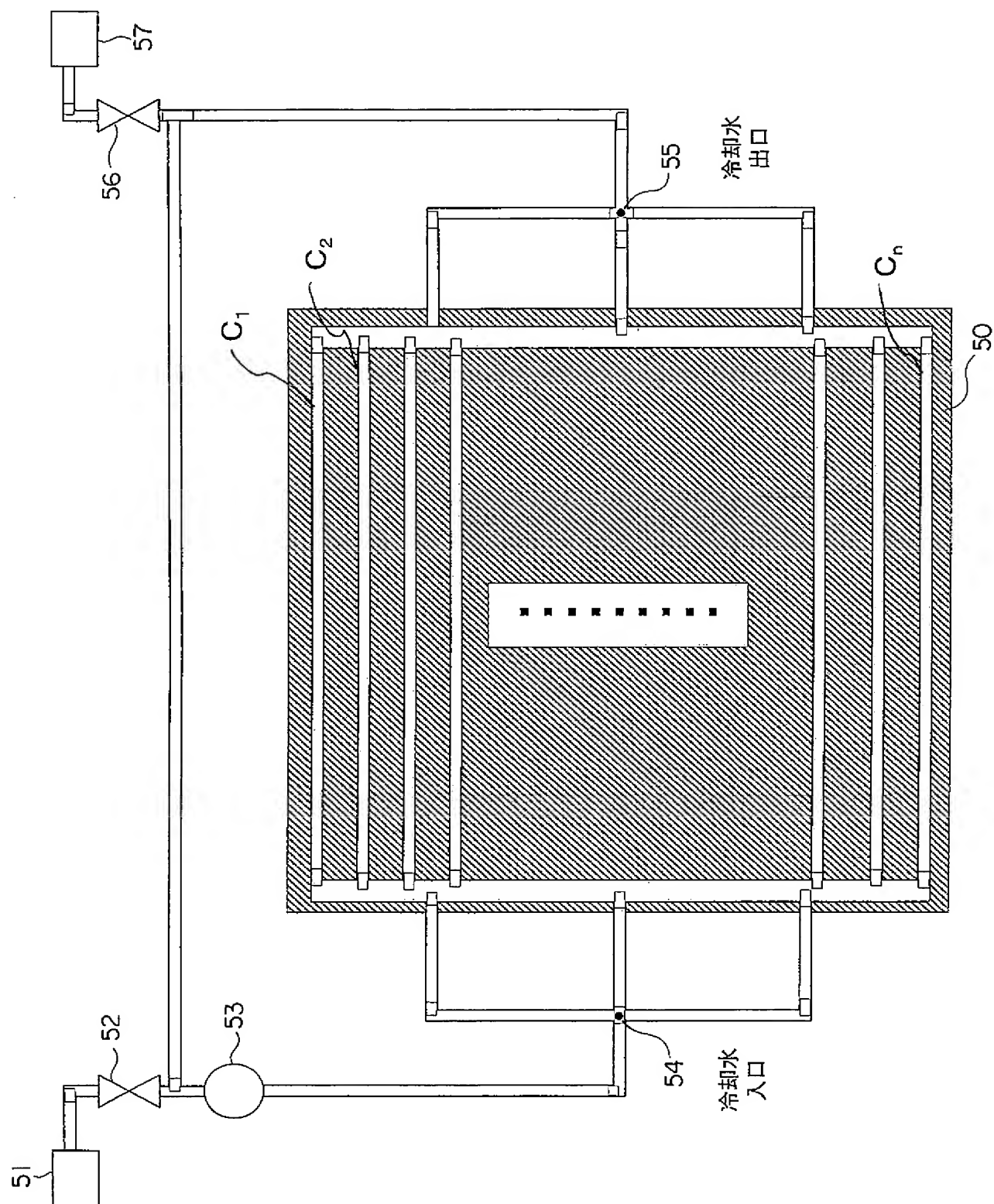
[図25]



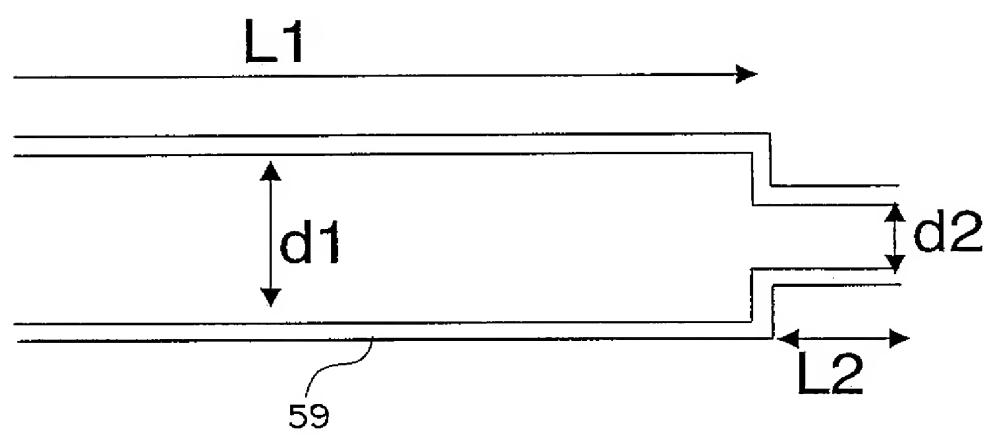
[図27]



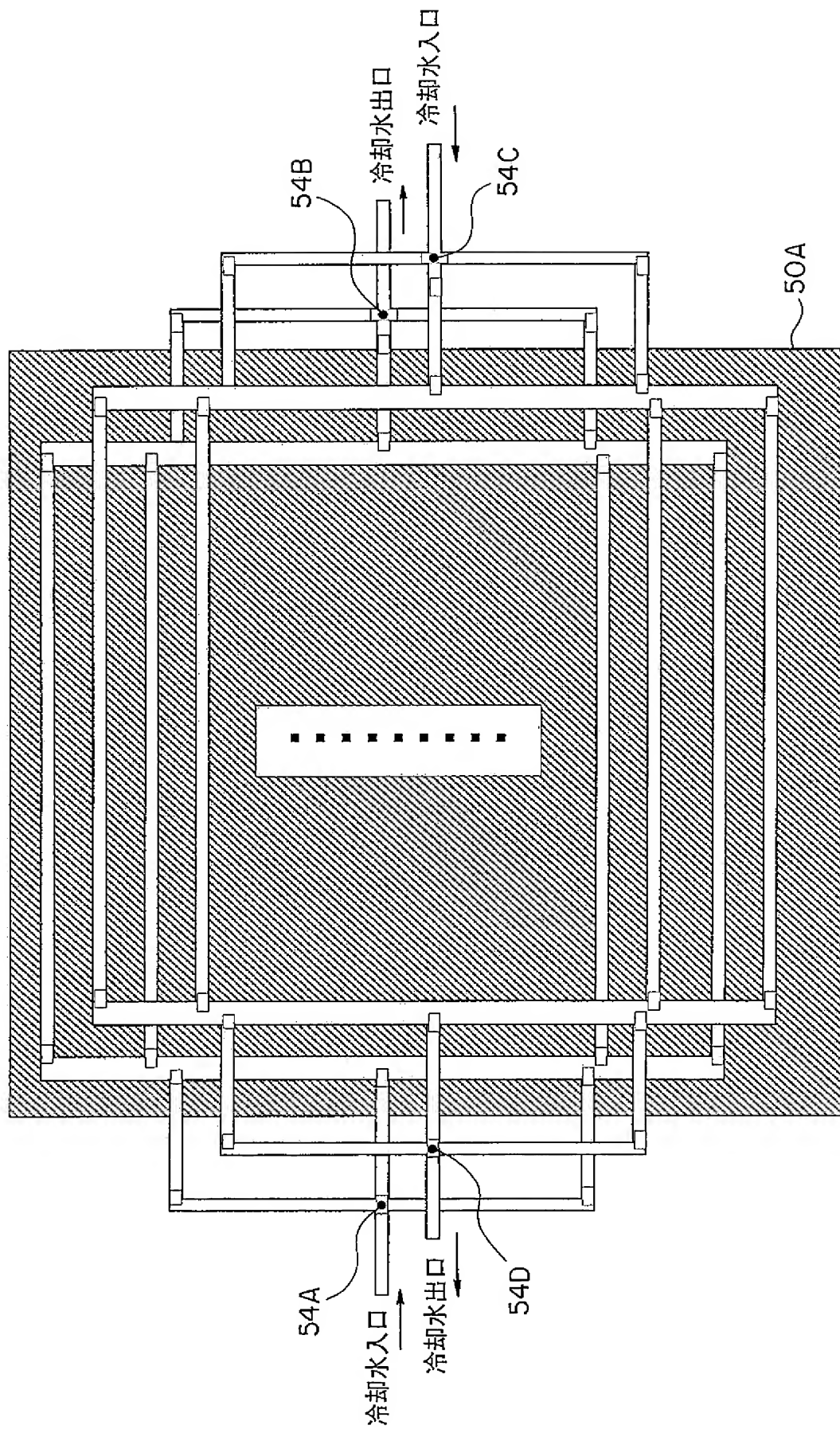
[図28]



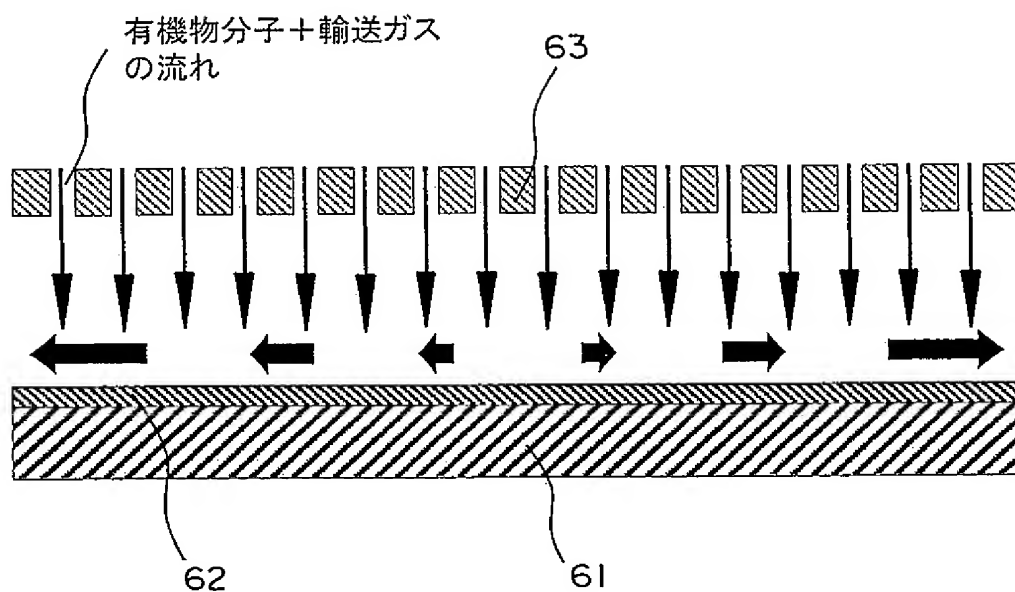
[図29]



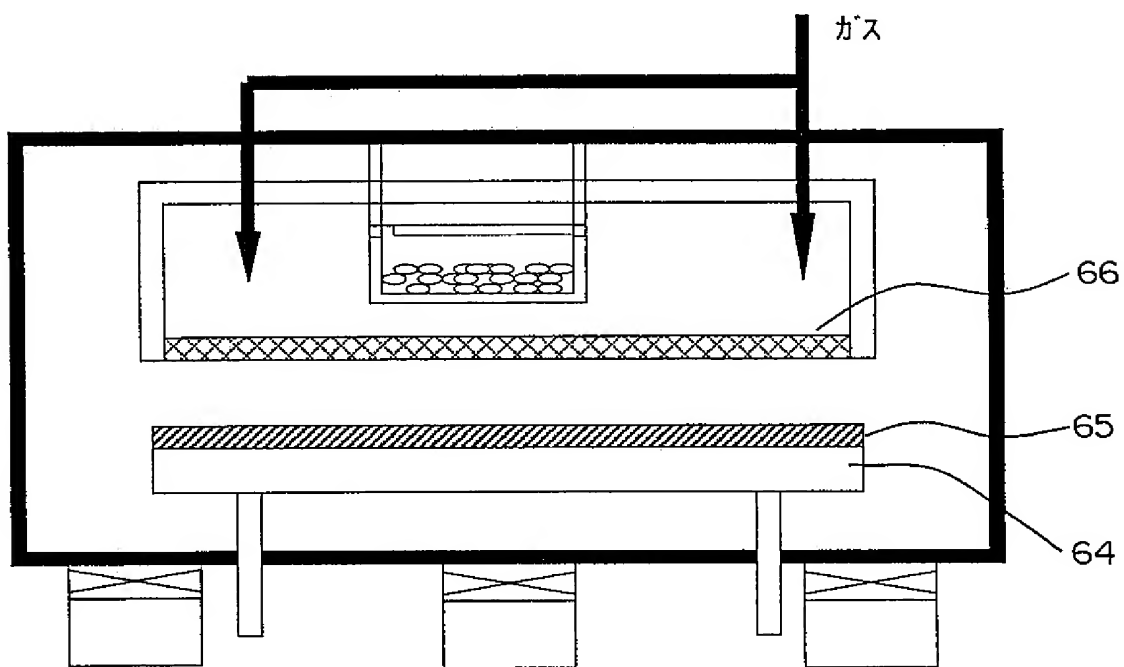
[図30]



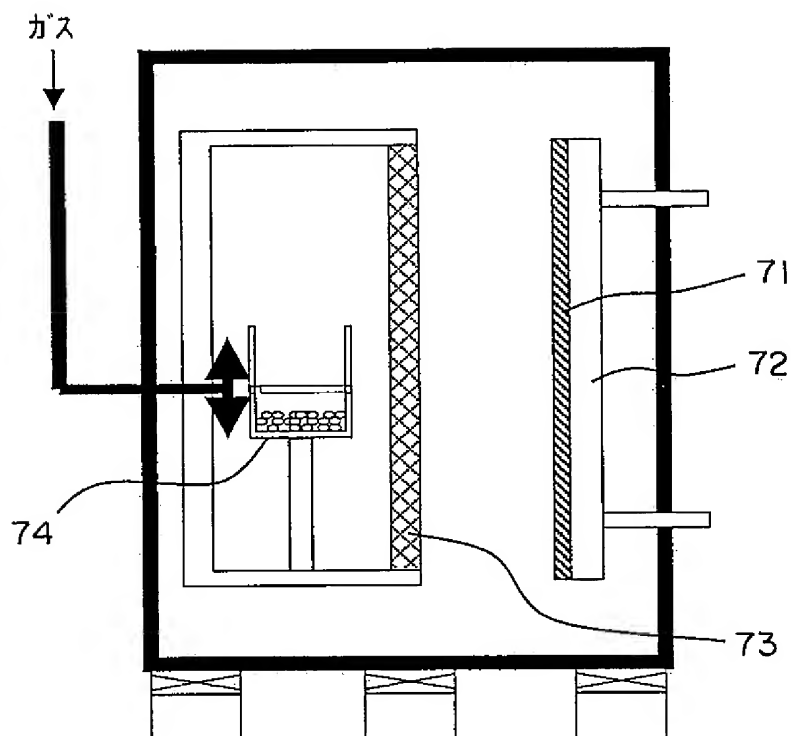
[図31]



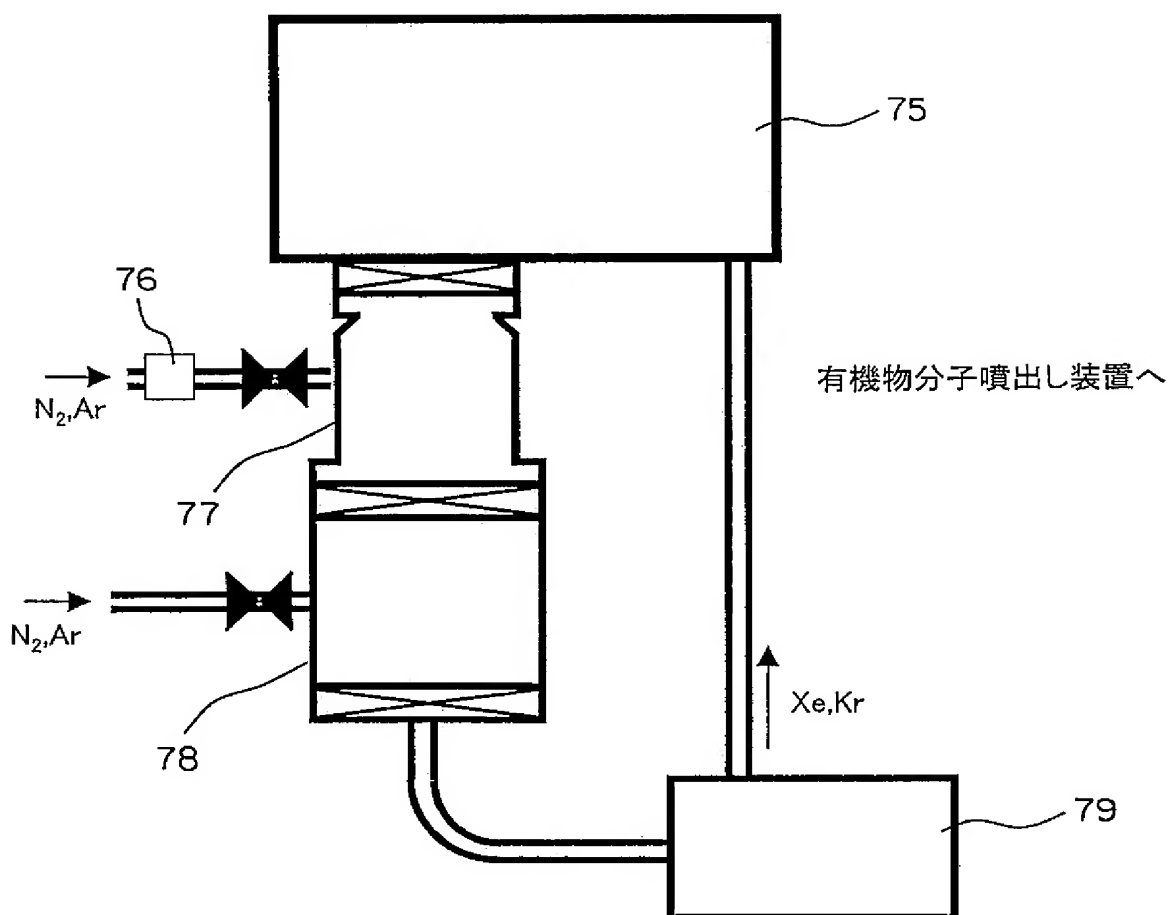
[図32]



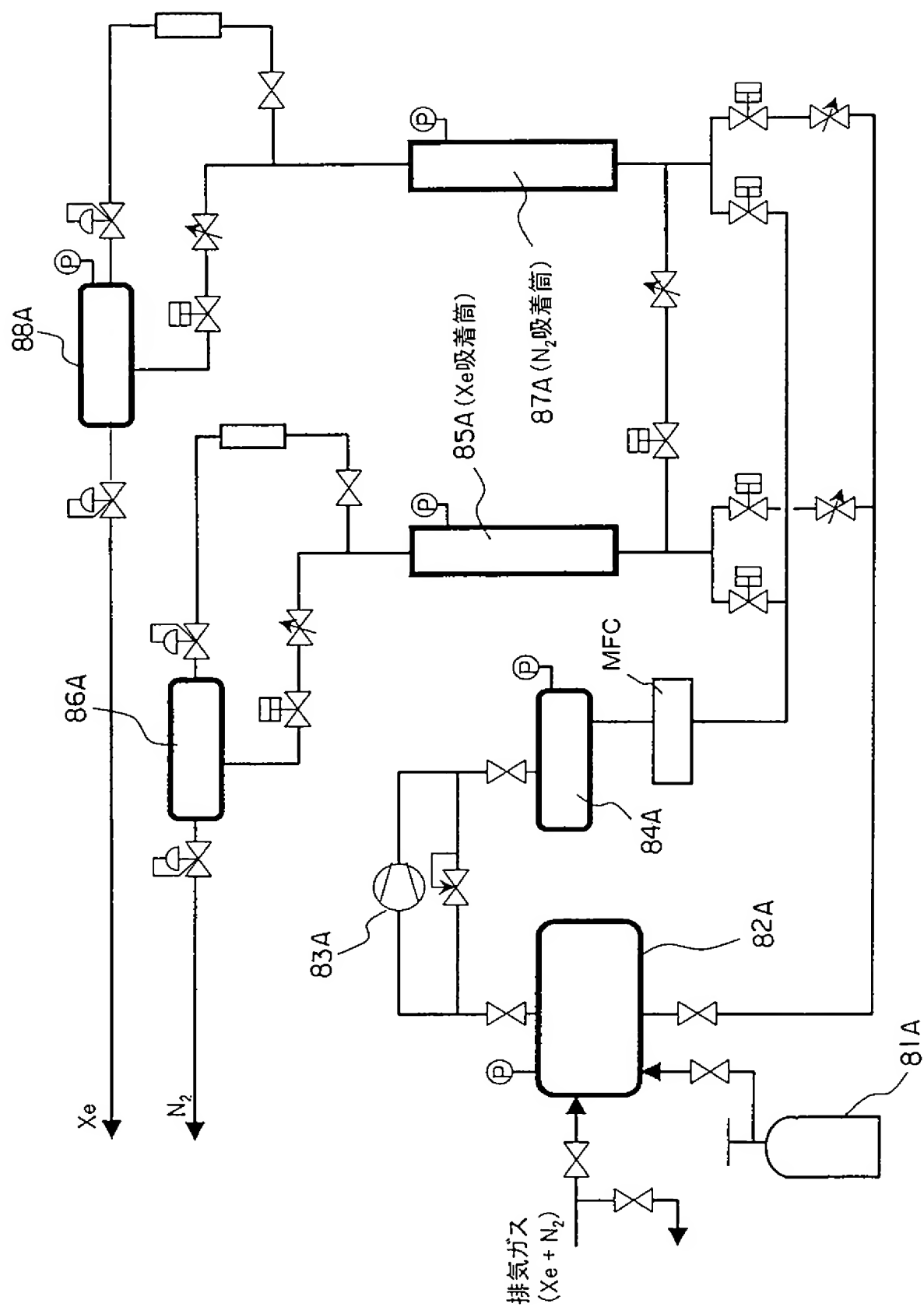
[図33]



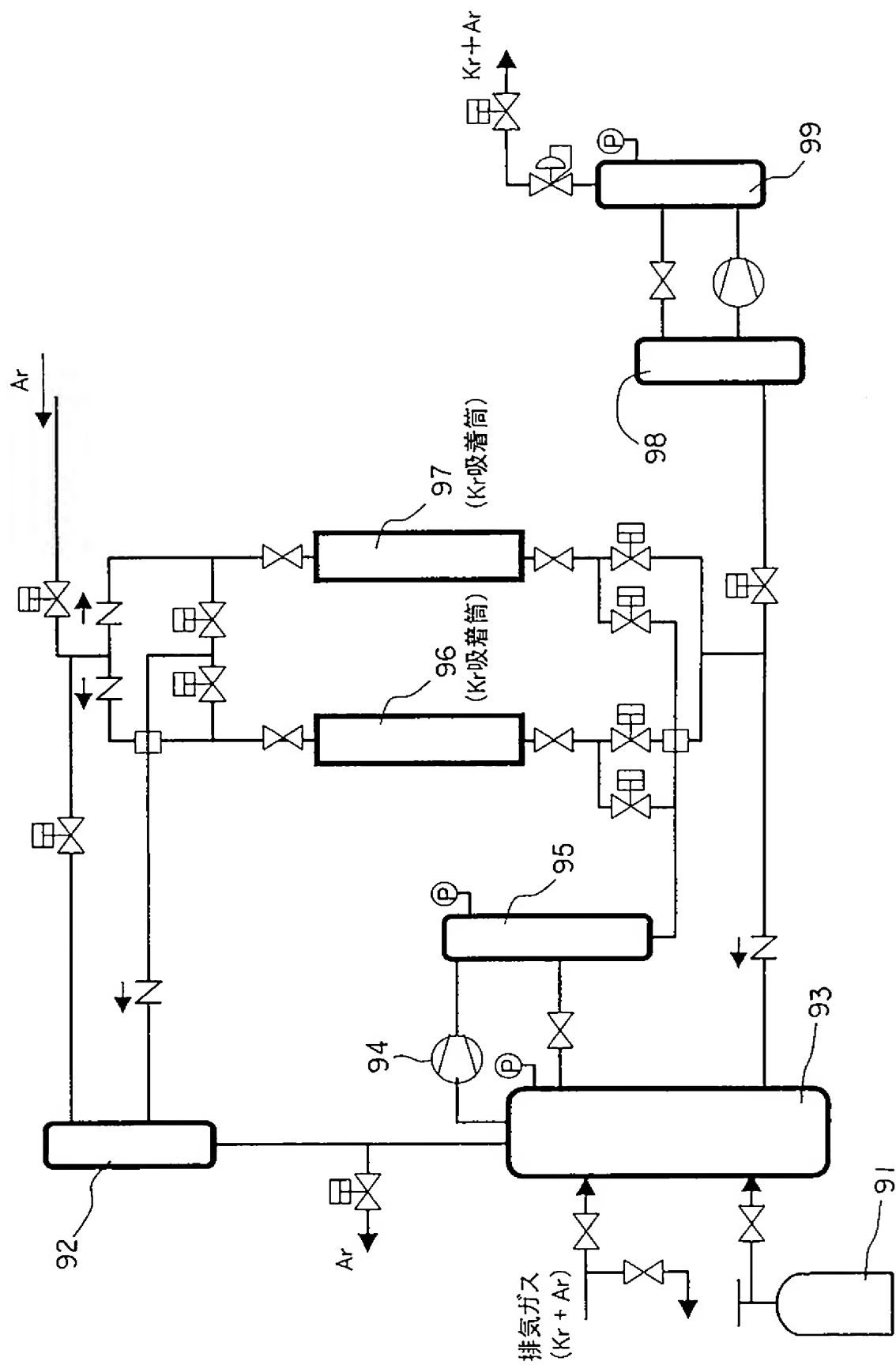
[図34]



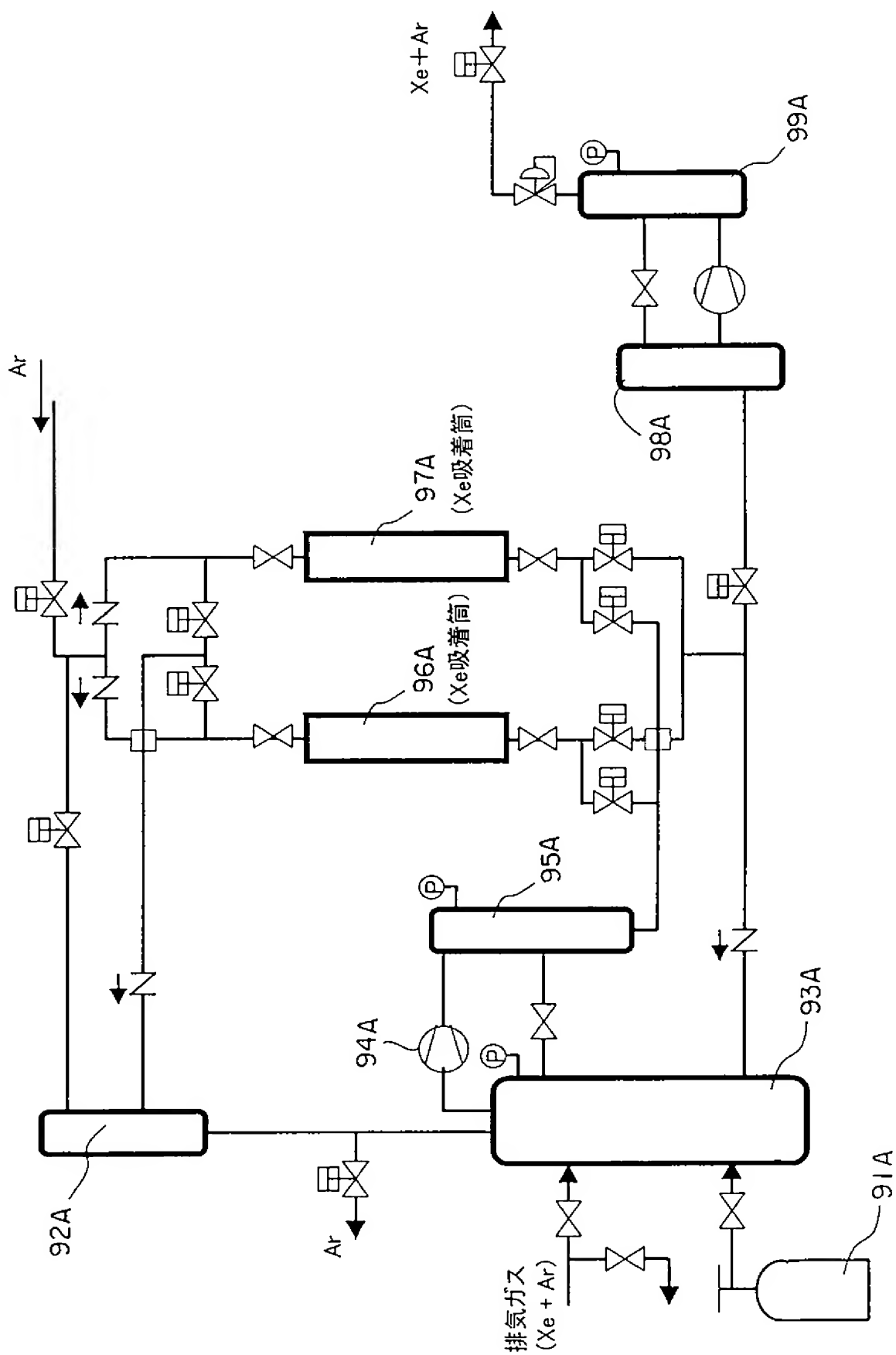
[図36]



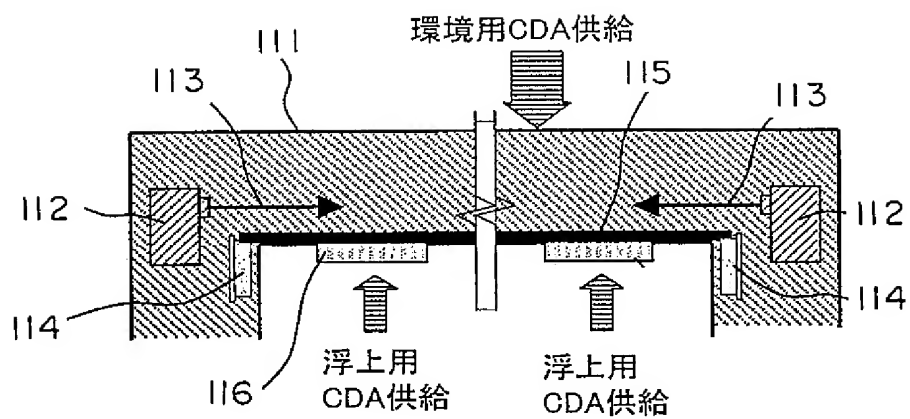
[図37]



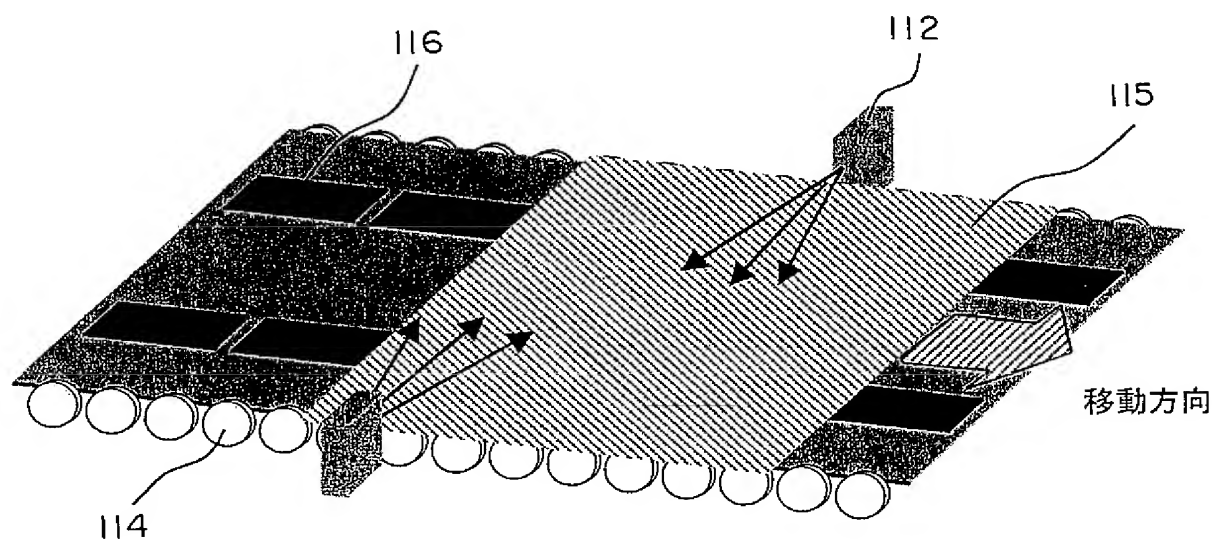
[図38]



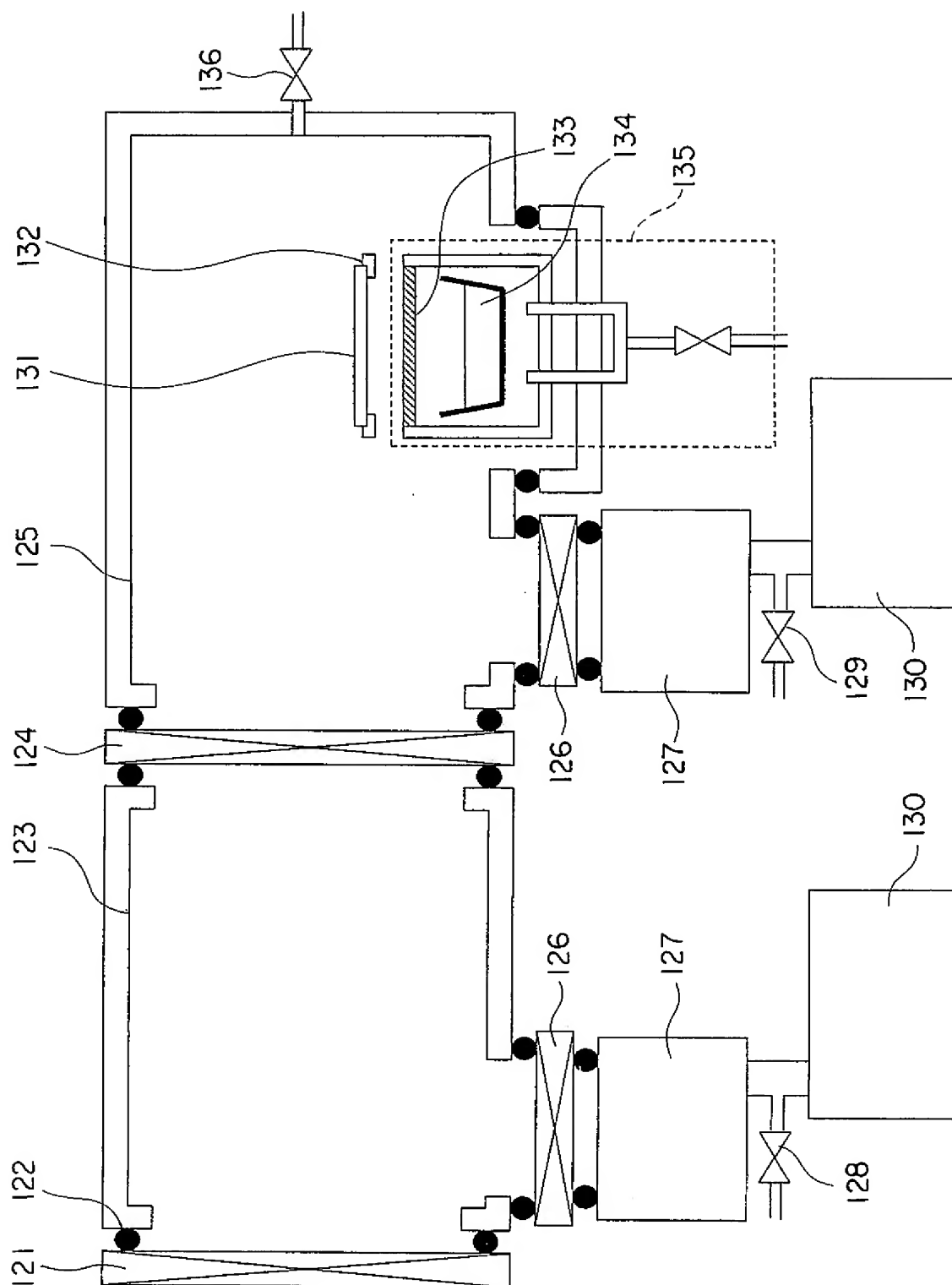
[図39A]



[図39B]



[図40]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C23C14/24, 14/12, 16/448, H05B33/10, 33/14, 33/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C14/24, 14/12, 16/448, H05B33/10, 33/14, 33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-79904 A (Sony Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Par. Nos. [0003] to [0005] (Family: none)	33, 42, 43, 49-53
Y		1-15, 17-24, 34-41, 45-48
Y	JP 2000-160328 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Par. Nos. [0001], [0080] (Family: none)	1-15, 17-20, 22-24
Y	JP 2003-301255 A (Kabushiki Kaisha Eiko Engineering), 24 October, 2003 (24.10.03), Par. No. [0037] (Family: none)	3-10, 34-41



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May, 2005 (19.05.05)

Date of mailing of the international search report

21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005928

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-279346 A (Central Glass Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Par. No. [0032] to [0034] (Family: none)	5, 36, 17-19, 46-48
Y	JP 2003-313654 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Par. No. [0074] & EP 1319732 A1 & US 6776847 B2	9, 15, 40
Y	JP 2002-194548 A (Toshiba Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), Par. Nos. [0016] to [0020] (Family: none)	20, 25-32
Y	JP 2004-22674 A (Tokyo Electron Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Par. No. [0016] (Family: none)	21
Y	JP 10-158820 A (ULVAC Japan Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Par. Nos. [0038] to [0039] (Family: none)	22, 45
Y	JP 2003-68713 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 March, 2003 (07.03.03), Par. Nos. [0002] to [0007] (Family: none)	25-32
Y	JP 7-231936 A (Daiichi Pharmaceutical Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Par. No. [0012] (Family: none)	27, 31
Y	JP 2000-104172 A (Toshiba Corp.), 11 April, 2000 (11.04.00), Par. No. [0048] & US 2001/0003603 A1	29-32
P, X	JP 2005-58978 A (Tadahiro OMI), 10 March, 2005 (10.03.05), Claims & WO 2005/025735 A1	25-32
A	JP 2004-10989 A (Sony Corp.), 15 January, 2004 (15.01.04), Full text (Family: none)	1-53

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005928

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-20, 22-24 and 33-53 relate to a film-forming apparatus or film-forming method having a good film formation efficiency.

The invention of claim 21 relates to a film-forming apparatus or film-forming method wherein contamination is suppressed.

The inventions of claims 25-32 relate to a low-pressure processing apparatus wherein contamination is suppressed.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C23C14/24, 14/12, 16/448, H05B33/10, 33/14, 33/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C23C14/24, 14/12, 16/448, H05B33/10, 33/14, 33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-79904 A (ソニー株式会社) 2004. 03. 11, 段落【0003】-【0005】 (ファミリーなし)	33, 42, 43, 49-53
Y		1-15, 17-24, 34-41, 45-48
Y	JP 2000-160328 A (出光興産株式会社) 2000. 06. 13, 段落【0001】, 【0080】 (ファミリーなし)	1-15, 17-20, 22-24
Y	JP 2003-301255 A (株式会社エイコー・エンジニアリング) 2003. 10. 24, 段落【0037】 (ファミリーなし)	3-10, 34-41

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.05.2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 則充

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9730

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-279346 A (セントラル硝子株式会社) 1997. 10. 28, 段落【0032】 - 【0034】 (ファミリーなし)	5, 36, 17-19, 4 6-48
Y	JP 2003-313654 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2003. 11. 06, 段落【0074】 & EP 1319732 A1 & US 6776847 B2	9, 15, 40
Y	JP 2002-194548 A (株式会社東芝) 2002. 07. 10, 段落【0016】 - 【0020】 (ファミリーなし)	20, 25-32
Y	JP 2004-22674 A (東京エレクトロン株式会社) 2004. 01. 22, 段落 【0016】 (ファミリーなし)	21
Y	JP 10-158820 A (日本真空技術株式会社) 1998. 06. 16, 段落【0038】 - 【0039】 (ファミリーなし)	22, 45
Y	JP 2003-68713 A (松下電器産業株式会社) 2003. 03. 07, 段落【0002】 - 【0007】 (ファミリーなし)	25-32
Y	JP 7-231936 A (第一製薬株式会社) 1995. 09. 05, 段落【0012】 (ファミリーなし)	27, 31
Y	JP 2000-104172 A (株式会社東芝) 2000. 04. 11, 段落【0048】 & US 2001/0003603 A1	29-32
P, X	JP 2005-58978 A (大見 忠弘) 2005. 03. 10, 特許請求の範囲 & WO 2005/025735 A1	25-32
A	JP 2004-10989 A (ソニー株式会社) 2004. 01. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-53

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-20, 22-24, 33-53に係る発明は、成膜効率が良好な成膜装置又は成膜方法に関するものである。

請求の範囲21に係る発明は、汚染を抑制した成膜装置又は成膜方法に関するものである。

請求の範囲25-32に係る発明は、汚染を抑制した減圧処理装置に関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。